Die Trennung von Mikromengen organischer Feststoffgemische durch einen triboelektrischen Effekt

---

von

Hans Löblein

aus Fürth / Bayern

1964

1964 H 37

DIE TRENNUNG VON MIKROMENGEN ORGANISCHER FESTSTOFFGEMISCHE DURCH EINEN TRIBOELEKTRISCHEN EFFEKT

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hans Löblein
aus Fürth/Bayern

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	27. Mai 1964
Dekan:	Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. H. Schildknecht
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Universitätsprofessor Dr. H. S C H I L D K N E C H T, danke ich für die Themenstellung und für viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von November 1961 bis September 1963 ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung 1

A) Allgemeiner und theoretischer Teil 2

1. Einleitung 2
2. Elektrostatische Methoden zur Aufbereitung und Trennung von Stoffgemischen 2

2.1. Allgemeines 2
2.2. Berührungselektrizität 3

2.2.1. Zusammenhang zwischen Richtungssinn der Ladungen und chemischer Natur der Stoffe 6

2.3. Vorgänge im Trennfeld 8

2.3.1. Verhalten der geladenen Teilchen 8
2.3.2. Polarisationserscheinungen und ihr Einfluß auf den Trennerfolg 9

3. Das Trennverfahren 11

3.1. Die Trennapparaturen 11
3.2. Arbeitstechnik 16
3.3. Die Trennung von Stoffgemischen 17

3.3.1. Das Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure 17
3.3.2. Testversuche an anderen binären organischen Feststoffsystemen 21
3.3.3. Eutektische Stoffsysteme 21

3.3.3.1. Acetanilid/2,4-Dinitrophenol 23
3.3.3.2. Acetanilid/Benzil 25
3.3.3.3. Azobenzol/Benzil 29

Seite

3.3.4. Die Trennung geometrischer Isomerer 30

3.3.4.1. Fumarsäure/Maleinsäure 30

3.3.5. Zur elektrostatischen Trennung Konformations-Isomerer 32

3.3.5.1. Cis-Trans-Chinit 32

B) Versuchsteil 37

1. Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung des Azobenzols im Sichtbaren 37
2. Die Darstellung der Eutektika durch Zonenlegieren und ihre Charakterisierung 38

2.1. Das eutektische System Acetanilid-2,4-Dinitrophenol 39

2.1.1. Darstellung und Charakterisierung 39

2.1.2. Die Analytik des binären Systems Acetanilid/2,4-Dinitrophenol 39

2.1.3. Die Ergebnisse der Trennungen 41

2.1.4. Zur Frage der Trennausbeute 43

2.2. Das eutektische System Acetanilid-Benzil 44

2.2.1. Darstellung des Eutektikums 44

2.2.2. Die quantitative Bestimmung von Acetanilid/Benzil-Gemischen 45

2.2.3. Die Versuchswerte der elektrostatischen Fraktionierung des Systems Acetanilid/Benzil 46

2.3. Das eutektische System Azobenzol-Benzil 50

2.3.1. Darstellung und Charakterisierung 50

Seite

2.3.2. Die quantitative Bestimmung des binären Systems Azobenzol/Benzil 50

2.3.3. Versuchsergebnisse 51

3. Quantitative Bestimmung der binären Gemische Fumarsäure-Maleinsäure durch IR-Spektroskopie 52

3.1. Die Ergebnisse der elektrostatischen Trennversuche 54

4. Die IR-spektroskopische quantitative Bestimmung von cis/trans-Chinit-Gemischen 55

4.1. Versuchsergebnisse 57

C) Anhang 58

1. Das System Menthol-Isomenthol 58

1.1. Zur quantitativen gaschromatographischen Analyse von Menthol-Isomenthol-Gemischen 59

1.2. Versuche zur elektrostatischen Trennung von Menthol-Isomenthol-Gemischen 61

Literaturverzeichnis 66

Zusammenfassung

Es werden Prinzip und technische Durchführung elektrostatischer Aufbereitungsverfahren besprochen und die physikalischen Grundlagen für die Trennung organischer Stoffe erörtert.
Die Möglichkeit der Anwendung elektrostatischer Verfahren als analytische Methode zur Trennung organischer Stoffgemische wird geprüft. Anhand ausgewählter Beispiele konnte der Nachweis der Anwendbarkeit zur Trennung bzw. Anreicherung von Mikromengen binärer, organischer Feststoffgemische geführt werden.
Die hierzu entwickelten Mikroapparaturen werden beschrieben und die Arbeitstechnik mitgeteilt.

Die Erprobung der elektrostatischen Labormethode erstreckte sich im einzelnen auf Untersuchungen an eutektischen Systemen, Gemischen aus geometrischen Isomeren und Gemischen konformationsisomerer Verbindungen.
Da die Trennung eutektischer Gemische durch Kristallisationsverfahren nicht möglich ist, stellt die elektrostatische Methode eine wertvolle Ergänzung zum Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren dar.
Der erreichbare Trenn- bzw. Anreicherungseffekt hängt u.a. von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches ab. Mit einer einzigen Trennstufe konnten Konzentrationsverschiebungen bis zu 44 % (z.B. Anreicherung einer Komponente von 53 % im Ausgangsgemisch auf 97 %) erzielt werden.

A) ALLGEMEINER UND THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Die großen Fortschritte der organischen Chemie der letzten Jahrzehnte - besonders die der Naturstoff- und Biochemie - sind letzten Endes der Erfindung und Entwicklung neuartiger Trennverfahren zu verdanken.
Die überwiegende Zahl der gebräuchlichen Trennverfahren beruht auf thermodynamischen Phasengleichgewichten, wobei die beim Phasenübergang auftretenden, meist geringen Trenneffekte (Konzentrationsverschiebungen) ausgenutzt werden. Die Möglichkeit einer großen Vervielfältigung dieser Einzeltrenneffekte (z.B. in Kolonnen) bewirkt bei diesen Verfahren ihre enorme Leistungsfähigkeit. Es ist gleichgültig, ob man hierbei ein Phasengleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase (fraktionierte Kristallisation, Säulenchromatographie, Zonenschmelzen, Kolonnenkristallisieren), zwischen flüssigen Phasen (Papierchromatographie, Gegenstromverteilungen) oder zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (Rektifikation, Gaschromatographie) in Betracht zieht.
Von der Anwendung elektrostatischer Trennverfahren zur Trennung organischer Stoffgemische ist bislang nichts bekannt geworden. Bei ihnen bilden Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften der Stoffe die Grundlage für die Trennung.

2. Elektrostatische Methoden zur Aufbereitung und Trennung von Stoffgemischen

2.1. Allgemeines

Unter elektrostatischen Trennverfahren versteht man Verfahren zur Aufbereitung und Trennung von Gemengen feinkörniger bis staubfeiner Stoffe auf Grund unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften der Komponenten mit Hilfe elektrostatischer Hochspannungsfelder.

Die geschichtliche Entwicklung dieser Verfahren reicht bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts zurück. Die Impulse zu ihrer Entwicklung gingen vom Bergbau aus, weil man hier schon seit langem vor das Problem einer wirtschaftlichen und zweckmäßigen Aufbereitung körnigen Massenguts gestellt war. Sie sind daher ausschließlich technische Verfahren, die den Durchsatz großer Mengen, wie sie eben im Bergbau bei der Gewinnung der Rohstoffe Kohle, Erz und Mineralien anfallen, erlauben. Ihre Bedeutung erlangten die Verfahren allerdings erst seit der Zeit, als es möglich war, die für die elektrostatischen Felder nötigen Hochspannungen zu erzeugen.

Das Prinzip der wichtigsten elektrostatischen Trennmethoden ist die in einer bestimmten Richtung bewegten, feinkörnigen Teilchen des zu trennenden Gemenges elektrisch aufzuladen und anschließend mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung abzulenken. Die Aufladung der stofflich verschiedenen Teilchen des Gemenges kann dabei gleichnamig (z.B. durch eine Sprühelektrode mit Koronaentladung) oder ungleichnamig (durch Ausnutzung berührungselektrischer Effekte) erfolgen (29, 36). Von den beiden Möglichkeiten der Aufladung ist die ungleichnamige der gleichnamigen vorzuziehen, da man ohne Sprühelektrode einfacher arbeitet und die Trennwirkung im Hochspannungsfeld größer wird, weil die stofflich verschiedenen Komponenten zu beiden Feldgrenzen hin abgelenkt werden. Schließlich ergibt sich eine größere Spezifität der erreichbaren Trennung. Denn für die ungleichnamige Aufladung, unter Ausnutzung des berührungselektrischen Effekts (innige Berührung der Komponenten und ihre darauffolgende räumliche Trennung) ist ein Unterschied der Dielektrizitätskonstanten der Komponenten ausschlaggebend. Von den beiden Stoffgrößen - Dielektrizitätskonstante und Oberflächenleitfähigkeit - aber ermöglicht die Dielektrizitätskonstante für organische Stoffe zweifellos eine größere Differenzierung der zu trennenden Komponenten.

2.2. Berührungselektrizität

THALES (um 600 v. Chr.) berichtet bereits von der Eigenschaft des Bernsteins, nach dem Reiben leichte Körperchen anzuziehen. In späterer Zeit hat man dann nachweisen können, daß diese

Eigenschaft nicht nur dem Bernstein zukommt, sondern daß viele andere Stoffe ebenfalls diese Eigenschaft besitzen. Es ist heute allgemein bekannt, daß man durch Reiben eines Glasstabes mit einem Wollappen diesen elektrisch aufladen kann. Man nennt daher diese Art der Elektrizitätserregung auch heute noch "Reibungselektrizität", obwohl diese Benennung nur historisch bedingt ist und nicht das Wesentliche des Vorganges trifft. Man spricht besser von Berührungselektrizität, zuweilen wird auch die Bezeichnung Triboelektrizität gebraucht. PERUCCA (24) beschreibt den Vorgang wie folgt:
"Man versteht unter triboelektrischem Effekt die Erscheinung der Abtrennung entgegengesetzter elektrischer Ladungen mittels Reibung zweier Körper; die Triboelektrizität zeigt sich als eine Elektrisierung der Flächen beider Körper, welche bis zum Kontakt genähert, miteinander gerieben und dann getrennt werden. Von beiden Körpern muß wenigstens einer Isolator sein".
Was den Aggregatzustand der beiden Komponenten betrifft, so ist das Auftreten elektrischer Ladungen durchaus nicht auf das System fest/fest beschränkt. Außer am System gasförmig/gasförmig wurde statische Elektrizitätserregung hinsichtlich des Aggregatzustands der das System aufbauenden Komponenten an allen anderen Kombinationen beobachtet. So konnten berührungselektrische Effekte bei Bewegung von Flüssigkeiten oder Gasen gegen feste Körper oder Flüssigkeiten festgestellt werden (10); weiterhin beim Zerstäuben von Flüssigkeiten und Pulvern. Selbst der kurzzeitige, elastische Stoß zweier fester Körper kann bereits zum Austausch elektrischer Ladungen führen (30,37).

Im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse sind die sog. staubelektrischen Erscheinungen. RUDGE (31) hat über die Elektrizitätserregung beim Aufsteigen einer Staubwolke umfangreiche Untersuchungen angestellt. Es wurden insgesamt 186 Staubarten aller Körperklassen, sowohl anorganischer wie organischer Natur, geprüft. RUDGE fand als Ergebnis seiner Untersuchungen, daß sich alle Arten staubfeiner Substanzen beim Aufwirbeln durch einen Luftstrom elektrisch aufladen und die Art der Ladung auf den Staubteilchen von der chemischen Natur des Staubes abhängt. Aber auch gleichartige Stoffe, wie Glaskugeln, die über eine Platte aus derselben Glassorte rollen laden sich auf. Beim Reiben von Eisstücken aneinander treten ebenfalls entgegengesetzte Ladungen auf.

In diesem Zusammenhang stellte BÖNING (3) interessante Versuche an: Bläst man Staub eines beliebigen Isolierstoffes gegen eine Fläche aus dem gleichen Stoff, so erweisen sich die Staubteilchen als elektrisch geladen. Wird dagegen derselbe Staub von einer Fläche aus dem gleichen Stoff abgeblasen, so trägt der Staub ebenfalls elektrische Ladungen, aber mit dem entgegengesetzten Vorzeichen. Bei Untersuchungen über die durch einen Luftstrahl aufgewirbelten Staubwolken hat BÖNING gefunden, daß die feineren Teilchen Ladungen des einen Vorzeichens, die größeren dagegen die des anderen besitzen.

Abschließend soll hier bereits erwähnt werden, daß noch viele äußere Faktoren, wie Oberflächenbeschaffenheit, Luftfeuchtigkeit u.a. die berührungselektrischen Erscheinungen in oft unübersehbarer Weise beeinflußen können, so daß es sehr schwer ist, vom gesamten Fragenkomplex ein einheitliches Bild zu bekommen.

Bei den berührungselektrischen Erscheinungen handelt es sich sicher um reine Grenzflächeneffekte. Uns interessierten deswegen die berührungselektrischen Erscheinungen an beliebigen organischen Stoffen und damit auch die theoretischen Vorstellungen von HELMHOLTZ u.a. über die Struktur derPhasengrenzen zwischen den Phasen einer einfachen Elektrode Metall/Elektrolytlösung. Danach sind die sich berührenden Phasengrenzschichten anders beschaffen als das Phaseninnere: sie bilden eine elektrochemische Doppelschicht und die damit verbundene Existenz eines elektrostatischen Feldes im Dielektrikum muß auch bei der Berührung zweier Isolatoren angenommen werden. Allerdings dürften als übergangsfähige Ladungsträger im Falle zweier Nichtleiter, wenn man dabei von der Möglichkeit oberflächlich adsorbierter Fremdionen absieht, nur Elektronen in Frage kommen. Die elektrochemische Doppelschicht kann also als die eigentliche Ursache der berührungselektrischen Erscheinungen betrachtet werden.

Die räumliche Trennung der in Kontakt stehenden Phasen hat die Trennung der Doppelschicht und damit gleichzeitig die Trennung der im elektrochemischen Gleichgewicht vorhandenen gegenpoligen Überschußladungen der beiden Phasen zur Folge. Voraussetzung für das Zustandekommen der berührungselektrischen Aufladungen ist, daß wenigstens eine der beiden Phasen ein Isolator oder schlechter Leiter ist. Bei hinreichender Leitfähigkeit beider Phasen findet während des Trennvorgangs ein Ausgleich der ent-

gegengesetzten Ladungen statt und es kann daher nicht zu einer Aufladung der beiden Phasen kommen (vgl. hierzu LANGE und GÖHR (18)). Von Einfluß auf die Art der Aufladung können auch adsorptiv gebundene Ionen sein. Besonders die Versuche von BÖNING (3) haben gezeigt, daß die beiden Komponenten zur Aufnahme entgegengesetzter Ladungen, chemisch gleich sein können. Ferner geht aus den BÖNINGschen Versuchen hervor, daß das Vorzeichen der Ladung einer Staubart u.a. auch von der Versuchsführung abhängt.

2.2.1. Zusammenhang zwischen Richtungssinn der Ladungen und chemischer Natur der Stoffe

Als erster hat wohl DAVY einen Zusammenhang zwischen Ladungssinn und chemischem Charakter beobachtet. Er fand, daß sich Metalle (Kupfer, Zink, Zinn) bei der Berührung mit trockenen Säuren (Oxal-, Benzoe-, Bernstein-, Borsäure) positiv, bei Berührung mit trockenen, basischen Oxyden (Kalk, Strontium-Magnesiumoxyd) negativ laden (13).

Zum selben Ergebnis kam später KNOBLAUCH (13). Er bestimmte die Ladungen, die Platin, Glas, Schwefel und Paraffin bei der Berührung und nachfolgender Trennung mit pulverförmigen Substanzen annahmen. Insgesamt wurden 75 Körper untersucht, darunter viele organische Stoffe. Die Versuchstechnik bestand darin, daß das Vorzeichen der Ladung bestimmt wurde, das die obengenannten, plattenförmigen Stoffe annahmen, wenn die pulverförmigen Substanzen mit Ihnen in Berührung gebracht und dann getrennt wurden. Die Trennung erfolgte durch Drehung der Unterlage, wobei die aufgestreuten Substanzen von selbst abglitten oder abgeklopft wurden.

Das Vorzeichen der Ladungen von Staubwolken, die beim Aufwirbeln pulverförmiger Substanzen durch einen Luftstrom entstehen, hat RUDGE (31) in umfangreichen systematischen Versuchen bestimmt. Zur Untersuchung gelangten 185 Substanzen der verschiedensten chemischen Körperklassen.

Die Versuchsergebnisse von RUDGE zeigen wieder einen engen Zusammenhang zwischen Richtungssinn der elektrischen Ladungen und chemischem Charakter der aufgewirbelten Substanzen. Nichtmetalle ergaben im allgemeinen positiv geladene Staubwolken, wenn die

feinzerteilten Substanzen durch einen Luftstrom aufgewirbelt wurden; Metalle dagegen waren, von einigen Ausnahmen abgesehen, negativ geladen. An den organischen Säuren wurden durchwegs positive Ladungen beobachtet, während bei den Oxyden wiederum das chemische Verhalten in Lösung für das Vorzeichen der Ladung maßgebend war. Die Säureanhydride luden sich wie die Säuren selbst positiv, die Basenanhydride zeigten dagegen negative Aufladungen, ebenso organische Amine. Ein Unterschied des Richtungssinns der Aufladung liegt auch im Falle neutraler und saurer Salze vor. An Kaliumchromat und Tricalciumphosphat wurden negative, an Kaliumbichromat und Monocalciumphosphat positive Ladungen festgestellt.

Zu starken Aufladungen führte das Aufwirbeln von Alkaloiden und Glykosiden. Tropanalkaloide (Cocain und Atropin), Opiumalkaloide (Morphin und Codein), Strychnosalkaloide (Strychnin und Brucin) und Chinaridenalkaloide (Chinin und Cinchonin) nahmen negative Ladungen an, während Purine positive Ladungen zeigten. Positive Ladungen wurden auch an Glykosiden beobachtet.

Bei erster Betrachtung scheinen sich nun die Ergebnisse von KNOBLAUCH und RUDGE im Falle der Säuren und Oxyde völlig zu widersprechen. Die Versuchsergebnisse der beiden Forscher sind aber praktisch nicht miteinander vergleichbar, weil die angewandten Untersuchungsmethoden voneinander prinzipiell verschieden waren. Eines aber zeigten beide Arbeiten deutlich, daß nämlich verschiedene Stoffe einer Körperklasse unter gleichen Versuchsbedingungen Ladungen mit dem gleichen Vorzeichen annehmen.

Man hat früher die berührungselektrischen Erscheinungen vom Standpunkt der Ionentheorie zu erklären versucht. Hierbei spielte die Löslichkeit von Ionen in verschiedenen Medien eine Rolle. Diese steht aber nach NERNST in enger Beziehung mit den Dielektrizitätskonstanten ε der Medien. So kam COEHN (8) zu der nach ihm benannten Regel über den Richtungssinn der Elektrisierung bei der Berührung und nachfolgender Trennung zweier dielektrischer Stoffe. Sie lautet:
" Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitäts-

konstanten der sich berührenden Stoffe".

Die Regel besitzt nicht nur Gültigkeit für Systeme festes Dielektrikum/festes Dielektrikum, sondern wurde auch an Systemen festes Dielektrikum/flüssiges Dielektrikum (6) und flüssiges Dielektrikum/Gas (7) bestätigt gefunden.

Da es sich bei den berührungselektrischen Vorgängen um Oberflächeneffekte handelt, ist zu beachten, daß eigentlich nur die Dielektrizitätskonstanten der Oberflächen der in Kontakt gebrachten Stoffe, nicht die der Gesamtkörper, für die Ladungsverteilung maßgebend sind. Ein adsorbierter Wasserfilm oder eine eventuell vorhandene oberflächliche Oxydschicht können die Verhältnisse u.U. grundlegend verändern.

Auf Grund der COEHNschen Regel ist der Idealfall für die gegenseitige, ungleichnamige Aufladung eines pulverförmigen Zweistoffgemisches dann gegeben, wenn das zu trennende Gemisch vor dem Trennprozeß nur mit solchen Stoffen (z.B. Material der Reibschale, des Substanzbehälters, der Zerstäuberdüse) in Berührung kommt, deren Dielektrizitätskonstante zwischen denen der beiden Komponenten liegt.

2.3. Vorgänge im Trennfeld

2.3.1. Verhalten der geladenen Teilchen

Den Vorgängen im elektrischen Feld liegen für geladene Teilchen die Beziehungen zwischen elektrisch geladenen Körpern (Coulombsches Gesetz) zugrunde. Gelangt ein geladenes Teilchen ins Feld, so wird es von seiner ursprünglichen Bahn zur entgegengesetzt geladenen Feldgrenze hin abgelenkt. Die Größe der Ablenkung hängt dabei von der Masse und Ladung des Teilchens, sowie von der Höhe der Feldstärke ab. Sollen die Teilchen bis zu den Elektroden abgelenkt werden, spielt noch die Länge des Feldes und die Geschwindigkeit der Teilchen eine Rolle. Dabei wird die Ablenkung durch größere Teilchenladung, größere Feldstärke und größere Länge des Feldes verstärkt, während größere Masse und Geschwindigkeit der Teilchen der Ablenkung entgegen wirken.

Ein wesentlicher Vorteil eines elektrostatischen Trennverfahrens auf berührungselektrischer Grundlage ist u.a., daß es in weiten Grenzen von der Korngröße der zu trennenden Substanzen unab-

hängig ist. Der pulverisierte Stoff kann innerhalb weiter Grenzen in den verschiedensten Kornklassen vorliegen, ohne dadurch die Trennung zu beeinflussen. Andererseits muß aber beachtet werden, daß zu große Partikel eine Trennung schwieriger gestalten oder sogar unmöglich machen. Bei größeren Teilchen ist die Oberfläche im Verhältnis zur Teilchenmasse bedeutend kleiner als bei den kleineren. Da man annehmen muß, daß die Ladungsdichte auf gleichartigen Teilchen gleich ist, ist daher die Ladung auf den größeren Partikeln im Verhältnis zur Masse sehr viel kleiner. Bei gegebener Feldstärke kann daher die ablenkende Kraft u.U. nicht mehr ausreichen, daß größere Teilchen auf eine für die Trennung erforderliche Bahn abzulenken. Der Ablenkeffekt im Trennfeld ist also für die kleineren Teilchen günstiger, erstens wegen der geringeren Masse und zweitens wegen der im Verhältnis zur Masse größeren Ladung (vgl. hierzu auch LANGER (19)).

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Aufladung aufgewirbelter Staubsorten in Abhängigkeit von der Korngröße erhaltenwurden. Es hat sich gezeigt, daß nur bei den kleinsten Korngrößen keine ungeladenen Teilchen vorkommen (2).

Die elektrische Feldstärke kann wegen der Durchbruchfeldstärke in Luft im Höchstfall ca. 3 kV/mm betragen. Während hohe Feldstärken die Ablenkung der Teilchen positiv beeinflußen, können sie sich auf den Trennerfolg sehr nachteilig auswirken. Bei hohen Feldstärken muß beachtet werden, daß an den Kanten und Unebenheiten der Kondensatorplatten Sprühentladungen auftreten. Die dadurch entstehenden Ionen würden mit den Teilchen im Feld in Wechselwirkung treten, sie wahllos auf- und entladen und daher eine Trennung mehr oder weniger unmöglich machen.
Diese Überlegungen wurden im Experiment eindrucksvoll bestätigt.

2.3.2. Polarisationserscheinungen und ihr Einfluß auf den Trennerfolg

Gelangen infolge ungenügender Aufladung oder Ladungsverluste ungeladene Teilchen in das Trennfeld, so treten Polarisationserscheinungen auf, die sich u.U. auf den Trennerfolg auswirken können. Die elektrische Polarisation der Staube wurde vor allem wegen ihrer Bedeutung für die Elektrofilterung von WINKEL (40)

näher untersucht.

Im folgenden sollen nun diese Erscheinungen, die zweifellos auch für die elektrostatische Trennung von Bedeutung sind, kurz erörtert werden. In einem homogenen Feld verhält sich, nach Orientierung in Feldrichtung, ein polarisiertes Teilchen vollkommen ruhig, im inhomogenen elektrischen Feld dagegen kommt es zu Bewegungserscheinungen. Hier wird das Teilchen von Stellen geringerer Feldstärke in solche höherer Feldstärke wandern.

Das homogene elektrische Feld des Trennkondensators kann nun durch die Staubteilchen in kaum übersehbarer Form gestört werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Teilchen die in ihrer Nähe verlaufenden Feldlinien ablenken und auf sich hinrichten. Die Folge ist, daß sich im äußeren Feld Inhomogenitätsbereiche ausbilden.

Starke Inhomogenitäten treten nun auch beim elektrostatischen Trennvorgang an den Elektrodenplatten auf. Sie entstehen an den Stellen der Elektroden, wo sich bereits Teilchen niedergeschlagen haben. Die an den Elektroden anhaftenden Teilchen tragen an ihren in das Feld ragenden Spitzen starke Ladungen mit dem Sinn der jeweiligen Elektrode und führen daher zur Ausbildung starker Inhomogenitätszentren des äußeren Feldes, zu Bereichen mit stark erhöhter Feldstärke. An diesen ausgezeichneten Stellen findet nun eine weitere Abscheidung bevorzugt statt und es kann zu einem regelrechten Wachstum der niedergeschlagenen Substanzen kommen, was zu immer größer werdenden Inhomogenitäten des äußeren Feldes führt. Diese Verhältnisse wirken sich nun auch auf die polarisierten Teilchen aus. Die Teilchen bewegen sich zu den Bereichen erhöhter Feldstärken und es kann damit zur Abscheidung der polarisierten Teilchen an beiden Elektroden kommen.

Mit den Veränderungen des äußeren Feldes durch die polarisierten Teilchen ist eine weitere wichtige Erscheinung verbunden: das erhöhte Koagulationsbestreben der Teilchen. Bei Feldstärken, die größer sind als 5 kV/cm, kann die Koagulation das vieltausendfache der natürlichen Aerosolzusammenballung übersteigen. Derartig hohe Feldstärken können polarisierbare Aerosole in Bruchteilen von Sekunden niederschlagen.

Die erörterten Vorgänge wirken sich nun natürlich für die Elek-

trofilterung sehr günstig aus, denn hier kommt es ja nur darauf an, einem Gasstrom seinen Staubgehalt möglichst weitgehend zu entfernen. Die elektrostatische Trennung dagegen wird durch diese Erscheinungen, wie leicht einzusehen, sehr nachteilig beeinflußt werden.

Das Trennverfahren

3.1. Die Trennapparaturen

Das Grundprinzip des elektrostatischen Trennverfahrens ist einfach und besteht darin, das zu trennende, pulverförmige Substanzgemisch durch einen Luftstrom in das elektrische Feld eines Plattenkondensators zu blasen. Anhand eines geeigneten Modellsystems organischer Substanzen wurden zunächst die apparativen Grundlagen und die günstigsten Versuchsbedingungen durch quantitative Verfolgung des Trenneffekts ermittelt.

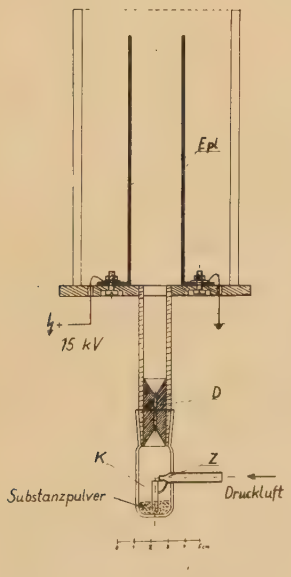


Abb. 1: Trennapparatur (1. Ausführung)

K = Küvette

Z = Zerstäubervorrichtung

D = Düse

Epl = Elektrodenplatten

Abb. 1 zeigt die Trennapparatur in ihrer ersten Ausführung. Die Küvette (K) dient zur Aufnahme und mittels der Zerstäubervorrichtung (Z) zum Zerstäuben des Trenngutes. Im Verbindungsrohr zwischen Küvette und den das Trennfeld begrenzenden Elektrodenplatten (Epl) ist in der aus der Abb. 1 ersichtlichen Weise die Düse angebracht. Küvette und Verbindungsrohr mit Düse sind aus Glas gefertigt, die Elektrodenplatten, die auf einer Isolierscheibe befestigt werden, aus Messing.

Die Zerstäubung des Gemisches erfolgt so, daß die gesamte, feinzerriebene Substanzmenge (ca. 50-100 mg) auf einmal durch einen Luftstoß in das Trennfeld befördert wird. Den Luftstoß kann

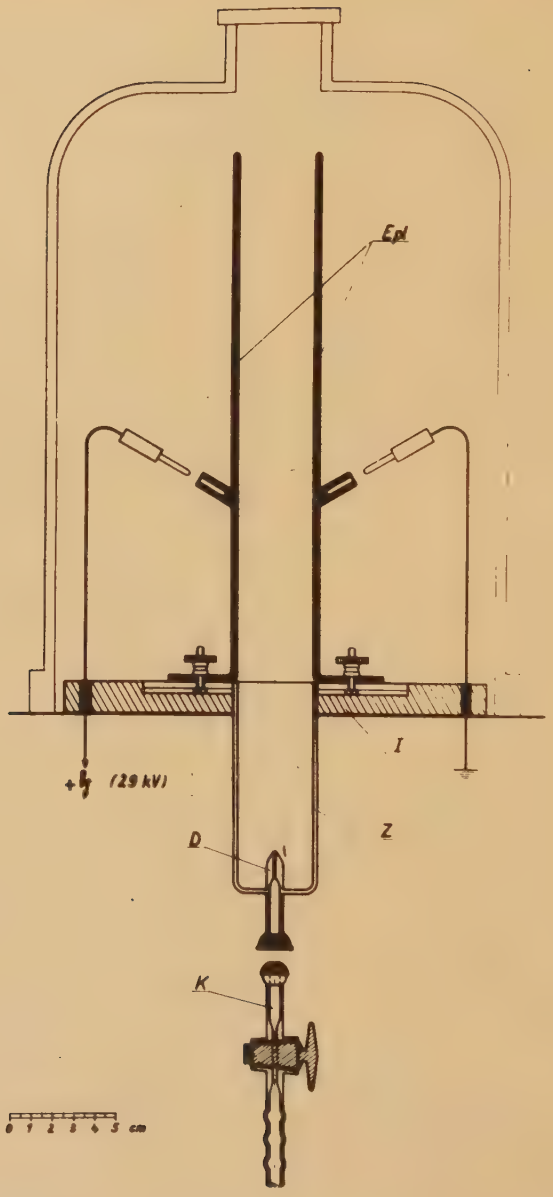


Abb. 2: Trennapparatur, schematisch (endgültige Ausführung)
K = Mikroküvette; Z = Zerstäubervorrichtung;
D = Düse; I = Isolierplatte; Epl = Elektrodenplatten

man dadurch erzeugen, daß man den Verbindungsschlauch vom Gebläse zur Apparatur von Hand abklemmt, dann das Gebläse in Betrieb setzt und, nachdem der so gestaute Luftstrom einen maximalen Druck erreicht hat, den Verbindungsschlauch kurzzeitig freigibt.

Verfügt man zur Trennung nur über sehr kleine Substanzmengen, so eignet sich dafür besonders die in Abb. 2 schematisch dargestellte Apparatur.
Die Trennapparatur der Abb. 2 besteht im wesentlichen wieder aus einer Mikroküvette (K), der Zerstäubervorrichtung (Z) und dem das Trennfeld begrenzenden Plattenkondensator (Epl). Die Mikroküvette ist lediglich ein Glasrohr (Durchmesser: 0,7 cm; Länge: 3 cm), das unten durch einen Hahn, wie aus der Abbildung ersichtlich, verschlossen werden kann. Das unterhalb des Hahnes befindliche Rohrstück dient dem Anschluß des Verbindungsschlauches zum Gebläse. Die Zerstäubervorrichtung - ebenfalls aus Glas gefertigt - stellt einen oben offenen Zylinder dar, in dessen Boden zentrisch ein zu einer Düse ausgebildetes Glasrohr (mit dem Durchmesser des Küvettenrohres) in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise eingeschmolzen ist. Der Kapillardurchmesser der Düse beträgt ca. 0,5 bis 1 mm. Die Verbindung von Zerstäuberdüse und Küvette besorgen Kugelschliffe (NS 12). Der Zerstäuber ist in die zentrische Bohrung einer Isolierscheibe (I) eingepasst, auf der die aus Messing hergestellten Elektrodenplatten (25x15 cm) symmetrisch zu der Bohrung montiert werden. Die Befestigungsschrauben der Elektrodenplatten können in einer Nut bewegt werden und gestatten somit eine beliebige Einstellung des Plattenabstandes. Hochspannungskabel und Erdleitung werden durch Bohrungen in der Isolierplatte zu den Elektroden geführt. Den Kontakt stellen Bananenstecker und auf die Rückseiten der Elektrodenplatten gelötete Buchsen her. Zur Abschirmung der Elektroden dient eine Glasglocke. Als Gebläse verwendeten wir eine Medvak-Pumpe der Fa. Pfeiffer, Wetzlar.

Es ist vorteilhaft, zwischen Gebläse und Apparatur eine Trocknungsvorrichtung zum Trocknen des Luftstromes zu schalten.

Die Hochspannung für das Trennfeld liefert ein Gerät, das als wesentlichsten Bauteil den Hochspannungsteil eines Projektions-Fernsehgerätes enthält ("Telerama" der Fa. Saba, Villingen/ Schwarzwald).

In Abb. 3 ist das verwendete Schaltbild gezeigt. Es wurde gegenüber dem des "Telerama" in einigen Punkten geändert und damit unseren Erfordernissen angepaßt. Der im Schaltbild gestrichelt eingerahmte Teil stellt eine feste Einheit dar und wurde als Fertigteil von der Fa. Saba bezogen. Die Verwendung der Thyratron-Schaltung (PL 21) ermöglicht die Erhöhung der maximalen Spannung von 25 kV auf 29 kV [+]. Das Potentiometer (P) erlaubt eine stufenlose Regelung der Hochspannung von 14,5 kV bis 29 kV.

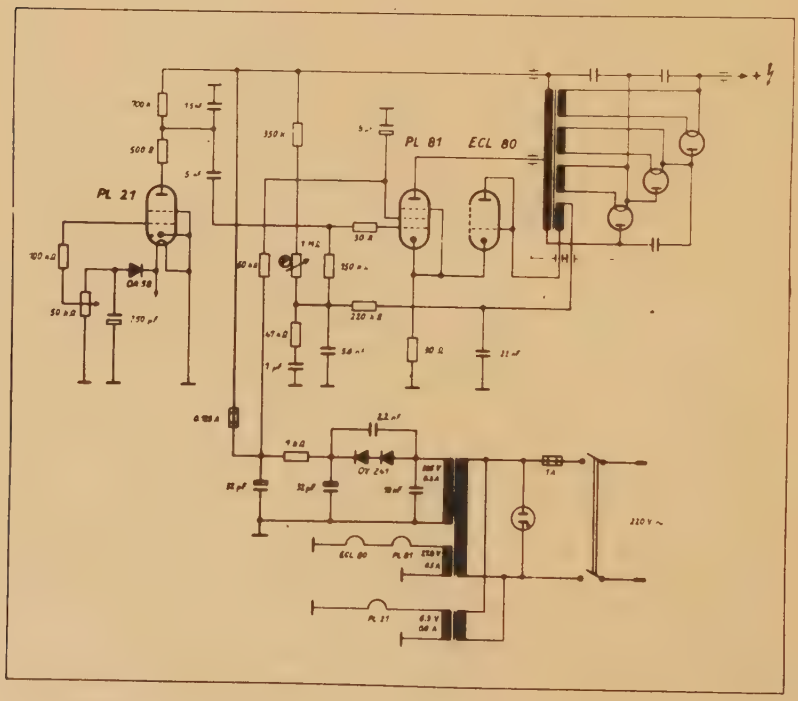


Abb. 3: Schaltplan des Hochspannungsgenerators

[+] Herrn Dipl.-Physiker H.J. Trebst danken wir für seine Hilfe und wertvollen Anregungen.

Der aus der Abb. 2 zu entnehmende Abstand der Zerstäuberdüse vom Trennfeld ist nicht willkürlich gewählt, sondern wurde experimentell als günstigster Abstand ermittelt. Während der Trenneffekt praktisch gleich bleibt, ist also eine starke Abhängigkeit der Trennausbeute vom Düsenabstand zu beobachten, vgl. Tab. 1. Der Trenneffekt aber wird vom Plattenabstand beeinflußt.

Tabelle 1 : Abhängigkeit der Trennausbeute vom Düsenabstand

Abstand Düse - Feld (cm)	Ausbeute (%)
2	39,5
4	50
6	59,5
8	70
10	65

Am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure (s.u.) konnte dies klar veranschaulicht werden. Zur Charakterisierung des Trenneffekts wurde (Abb. 4) die

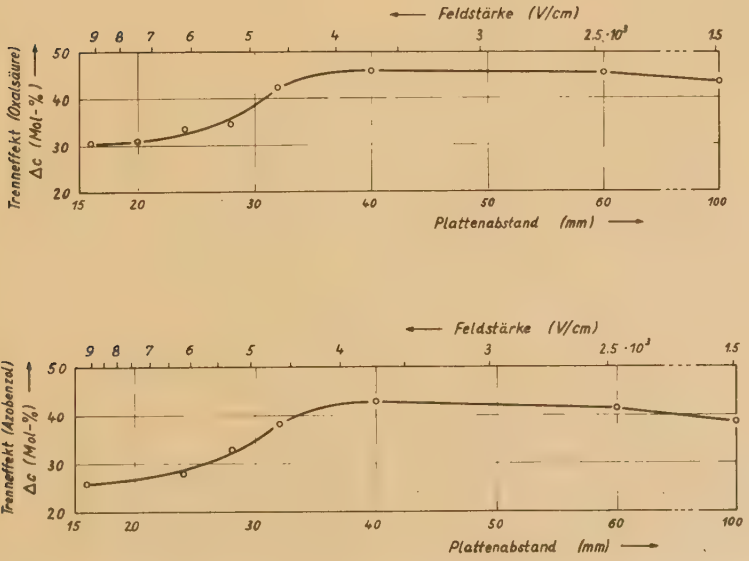


Abb. 4: Abhängigkeit des Trenneffekts vom Plattenabstand

Konzentrationsverschiebung $\Delta c = b - a$ (Mol-%) auf der Ordinate aufgetragen. Hierin ist a der Gehalt des Ausgangsgemisches (je 50 Mol-%) und b der Gehalt der jeweils angereicherten Komponente nach einer Trennstufe.

Mit steigendem Plattenabstand (Hochspannung 15 kV) ist zunächst eine starke Zunahme des Trenneffekts verbunden. Nach Erreichen eines Maximalwertes bei 4 cm Plattenabstand bleibt der Trenneffekt dann in etwa gleich, um bei noch größeren Abständen nur geringfügig zu fallen (vgl. Abb. 4).

In weitaus stärkerem Maß beeinflußt der Plattenabstand die obenerwähnte Trennausbeute. Dies geht anschaulich aus dem Kurvenverlauf der Abb. 5 hervor. Die besten Trennausbeuten ergeben sich bei relativ kleinem Plattenabstand und einer hohen Arbeitsspannung von etwa 29 kV.

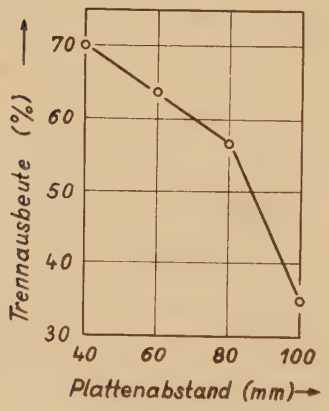


Abb. 5: Trennausbeute in Abhängigkeit vom Plattenabstand

3.2. Arbeitstechnik

Das zu trennende Substanzgemisch wird unmittelbar vor dem Versuch in einer Achatreibschale intensiv verrieben und dann bei geschlossenem Hahn in die Mikroküvette der Trennapparatur gebracht. Die einzusetzende Menge sollte ca. 100 mg nicht übersteigen.

Die Durchführung des Trennversuchs hat derart zu erfolgen, daß die gesamte in der Küvette befindliche Substanzmenge auf einmal

durch einen kurzzeitigen Luftstoß in das Trennfeld befördert wird. Den Luftstoß erzeugt man dadurch, daß man bei geschlossenem Küvettenhahn das Gebläse in Betrieb setzt und, nachdem der so gestaute Luftstrom den maximalen Wert von 1 at erreicht hat, den Weg zur Küvette durch schnelles Drehen des Küvettenhahnes um 180° kurzzeitig freigibt.

Nach Abschalten der Hochspannung können die beiden Fraktionen mit den jeweils angereicherten Komponenten auf den Elektrodenplatten des Trennkondensators gewonnen werden.

Voraussetzung für den Erfolg der Trennung ist, daß das Gemisch in absolut trockenem Zustand vorliegt.

Im einzelnen haben sich folgende Bedingungen als die günstigsten erwiesen:

Bei Verwendung der zur Verfügung stehenden maximalen Hochspannung von +29 kV ein Elektrodenplattenabstand von 4 cm ($\mathcal{E}$ = 7.25 x 10^3 V/cm), und bei Anwendung eines Zerstäubungsdrucks von 1 at ein Düsenabstand vom Trennfeld von 8 cm.

3.3. Die Trennung von Stoffgemischen

3.3.1. Das Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure

Für die Wahl des organischen Testgemisches waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

Farbunterschied der beiden Komponenten, um einen Trennerfolg sogleich erkennen zu können.
Die eine Substanz sollte polar, die andere dagegen unpolar gebaut sein, damit sich die beiden Komponenten in ihren Dielektrizitätskonstanten weitgehend unterscheiden.
Die quantitative Bestimmung beider Stoffe sollte leicht und rasch durchführbar sein.

Das System Azobenzol/Oxalsäure wird diesen Forderungen weitgehend gerecht. Das Testgemisch war aus je 50 Mol-% beider Komponenten zusammengesetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Trenneffekts wurden die an beiden Elektrodenplatten niedergeschlagenen Fraktionen gesammelt. Es wurde jeweils die angereicherte Komponente bestimmt:

Oxalsäure maßanalytisch mit n/50-$KMnO_4$-Lösung, Azobenzol in alkoholischer Lösung spektralphotometrisch (vgl. Abschn. B) 1.).

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung von Abb. 1 konnten am Modellsystem sehr gute Trenneffekte erzielt werden. So gelingt mit einer einzigen Trennstufe die Anreicherung des Azobenzols von 50 Mol-% im Ausgangsgemisch auf 88 Mol-% an der geerdeten Elektrode, und die der Oxalsäure auf 92 Mol-% an der Hochspannungs-Elektrode. Besonders auch im Hinblick auf die rasche Durchführbarkeit der Trennung (weniger als eine Minute) und der Tatsache, daß das Verfahren einstufig arbeitet, ist der erreichte Trennerfolg einer ca. 40%igen Konzentrationsverschiebung als ausgezeichnetes Ergebnis zu werten.

Die unter den für die Apparatur der Abb. 2 genannten Bedingungen erzielbaren, optimalen Trenneffekts am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure mit je 50 Mol-% beider Komponenten im Ausgangsgemisch sind:

Azobenzol: Anreicherung auf 96 Mol-%
Oxalsäure: Anreicherung auf 97 Mol-%

Dies entspricht einer 92-94%igen Anreicherung.

Die erreichbaren optimalen Trennausbeuten liegen bei 80-85 %.

Die bisher erwähnten Trennversuche am System Azobenzol/Oxalsäure wurden mit einem Gemisch ausgeführt, das aus gleichen Teilen der Komponenten zusammengesetzt war. Es lag nahe, die Trennverhältnisse an Gemischen anderer Zusammensetzung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Trennungen mit Gemischen folgender Zusammensetzungen durchgeführt (in Mol-%): 10/90; 25/72; 40/60; 60/40; 75/25 und 90/10. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 6 und 7 für beide Komponenten graphisch dargestellt. Aufgetragen wurde der Gehalt der jeweils angereicherten Komponente in der nach einer Trennstufe erhaltenen Fraktion in Abhängigkeit vom Gehalt der gleichen Komponente im Ausgangsgemisch. Die Diagonalen in den Diagrammen sind der besseren Übersicht wegen eingezeichnet. Auf ihnen würden die Kurvenpunkte liegen, wenn keine Trennung stattgefunden hätte.

Wie aus den graphischen Darstellungen ersichtlich, können auch bei Gemischen beliebiger Zusammensetzung Trenneffekte er-

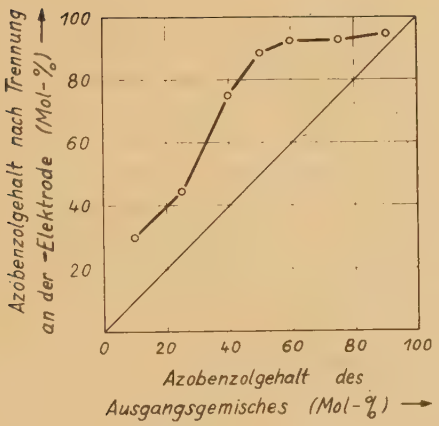


Abb. 6: Gehalt des angereicherten Azobenzols in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

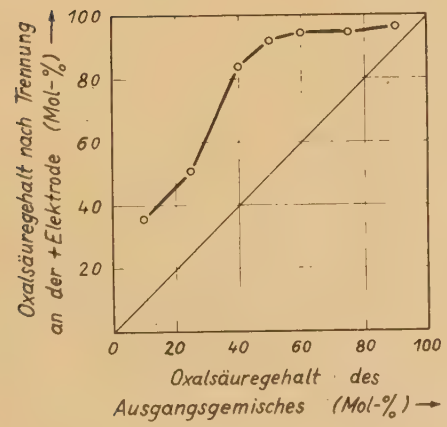


Abb. 7: Gehalt der angereicherten Oxalsäure in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

zielt werden (die Kurvenzüge verlaufen oberhalb der Diagonalen!). Andererseits geht daraus hervor, daß die maximalen Trenneffekte an den Ausgangsgemischen auftreten, bei denen der Gehalt der jeweiligen Komponenten in einem Bereich von 40-70 Mol-% liegt. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn die Anreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

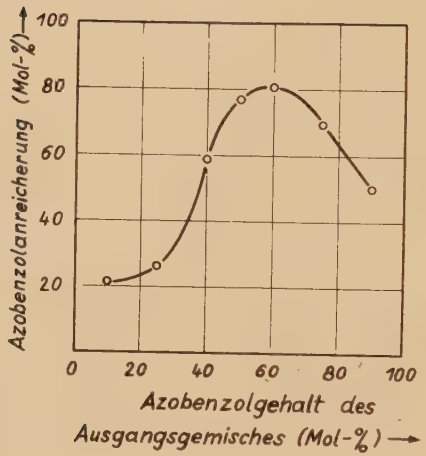


Abb. 8 Prozentuale Azobenzolanreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

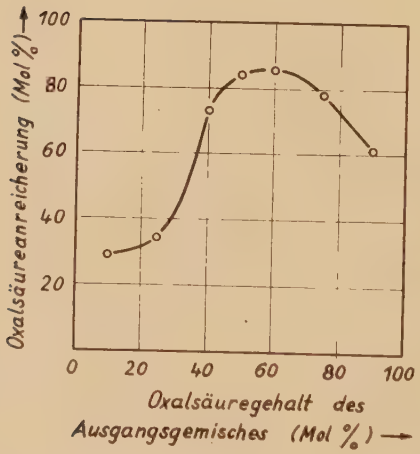


Abb. 9 Prozentuale Oxalsäureanreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

des Ausgangsgemischs aufgetragen wird (siehe Abb. 8 und 9). Dabei ist die Anreicherung wie folgt definiert:

$$A = \frac{(b-a) \cdot 100}{100 - a} \quad (\%)$$

Hierin ist: a der Gehalt in % vor und
b der Gehalt in % nach der Trennung

Bemerkenswert ist dagegen die durchwegs größere Anreicherung der Oxalsäure gegenüber der des Azobenzols. Eine befriedigende Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Möglicherweise spielen hier Polarisationserscheinungen, wie sie obenerwähnt wurden, eine Rolle.

3.3.2. Testversuche an anderen binären organischen Feststoffsystemen

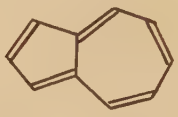
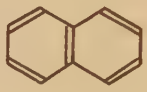
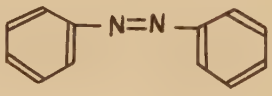
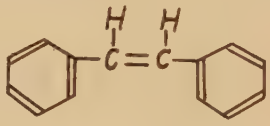
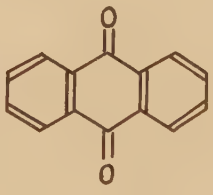
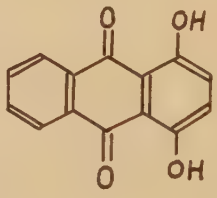
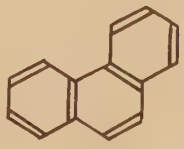
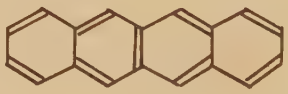
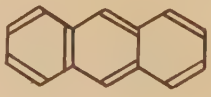
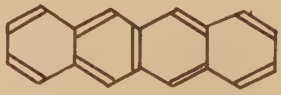
Im Gegensatz zu diesen quantitativen Versuchen wurde eine mehr qualitative Abschätzung des Trenneffektes durch die Farbunterschiede der Komponenten folgender Gemische ermöglicht. Sichtbar getrennt wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Systeme. Trotz der chemischen Ähnlichkeit der Komponenten sind die an den fünf genannten Systemen erzielten Trenneffekte durchweg als sehr gut zu bezeichnen und durchaus mit den ausgezeichneten Trennerfolgen am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure vergleichbar.

3.3.3. Eutektische Stoffsysteme

Die Praxis hat gezeigt, daß die Bildung eutektischer Gemische durchaus nicht selten ist und von chemisch sehr verschiedenartigen Stoffen erfolgen kann. Daher fallen auch bei der Anwendung des Zonenschmelzens - sei es zur Reinigung oder Trennung von Reaktionsgemischen aus synthetischen Prozessen oder zur Auftrennung und Isolierung unbekannter Stoffe aus Naturstoffgemischen - häufig eutektische, durch Kristallisation nicht weiter trennbare Gemische an. Daraus ergibt sich die Problemstellung für das elektrostatische Verfahren: Diese, beim Zonenschmelzen anfallenden Eutektika einer raschen und wirksamen Auftrennung im elektrischen Feld zugänglich zu machen.

Die Anwendung der elektrostatischen Trennung zur Lösung dieses Problems erscheint insofern als vorteilhaft, weil die Möglichkeit einer schnellen und vor allem trägerlosen Durchführung der Trennungen gegeben ist. Andererseits können die bei der elektrostatischen Trennung anfallenden Fraktionen mit den jeweils angereicherten Komponenten gesondert einem weiteren Zonenschmelzprozeß zugeführt werden. Damit ergibt sich aber für das Zonenschmelzen die Möglichkeit, auch die zunächst nicht abtrennbare

Tabelle 2: Binäre organische Testsysteme zur Erprobung des Verfahrens (sichtbare Trennung).

System	Komponente I	Komponente II
Azulen (I) Naphthalin (II)		
Azobenzol (I) Stilben (II)		
Anthrachinon (I) Chinizarin (II)		
Phenanthren (I) Tetracen (II)		
Anthracen (I) Tetracen (II)		

Komponente des Eutektikums in reiner Form zu gewinnen.

Das elektrostatische Verfahren wäre damit eine wertvolle Ergängzung zum Zonenschmelzen (26,32,33).

3.3.3.1. Acetanilid/2,4-Dinitrophenol

Die bei der Herstellung des Eutektikums durch Zonenschmelzen angefallenen Substanzbarren wurden im Achatmörser zerkleinert und intensiv zerrieben. Das pulverförmige eutektische Gemisch diente als Ausgangsprodukt für die elektrostatischen Trennungen, die in der üblichen Weise durchgeführt wurden. Die quantitative Erfassung des Trennverlaufs erfolgte durch Registrierung der Spektrenausschnitte der jeweils nach einer Trennung erhaltenen Fraktionen im Bereich der Analysenwellenlänge.

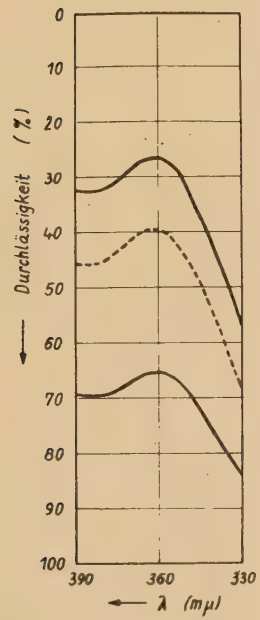


Abb. 10: Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (direkter Trennversuch)

Die Trennungen verliefen sehr erfolgreich. Der Verlauf eines solchen Trennversuchs wird durch die Abb. 10 in eindrucksvoller Weise demonstriert. Der gestrichelte Kurvenzug ist ein Maß für die Konzentration des 2,4-Dinitrophenols im eutektischen Ausgangsgemisch, die beiden ausgezogenen Kurven ein Maß für die Konzentrationen der beiden getrennten Fraktionen. Dabei gibt der obere, durchgezeichnete Spektrenausschnitt die Anreicherung des 2,4-Dinitrophenols an der +Elektrode, der untere die Abreicherung des Phenols, damit die Anreicherung des Acetanilid, an der -Elektrode wieder. Insgesamt wurden fünf Versuche mit folgendem Ergebnis durchgeführt:

+Elektrode: Anreicherung des 2,4-Dinitrophenols von 53 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 73 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung des Acetanilids von 47 Gew.-% auf 74 Gew.-%

Für eine Steigerung des oben erreichten Trenneffekts ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder man fraktioniert durch Anwendung weiterer Trennstufen, oder man löst das Eutektikum zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel auf, verdampft das Lösungsmittel und unterwirft das so erhaltene, rekristallisierte eutektische Gemisch der Trennung. Wir haben den zweiten Weg gewählt. Erstens deswegen, weil hier gegenüber der direkten Trennung die Möglichkeit besteht eine Trennstufe zu überspringen, und zweitens im Hinblick auf höhere Trennausbeuten. Im Versuch konnte dies voll und ganz bestätigt werden.

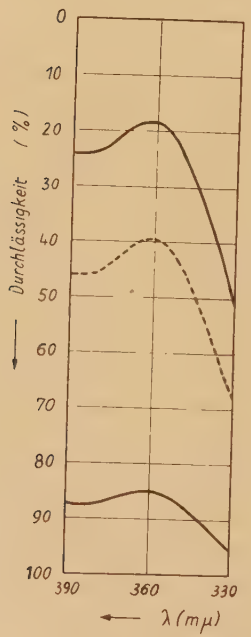


Abb. 11: Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (Trennversuch nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemischs)

Das Eutektikum wurde in wenig Methanol aufgelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum verdunstet; das rekristallisierte eutektische Gemenge daraufhin einer scharfen Trocknung in der Trockenpistole unterworfen. Die Trennungen erfolgten nach der bekannten Art.

Das Ergebnis eines solchen Trennversuchs veranschaulicht eindrucksvoll die Abb. 11.

Die analytische Auswertung der Trennung am eutektischen System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (nach vorheriger Auflösung) ergab (Mittelwert aus 5 Versuchen Abschn. B) 2.1.3.):

+Elektrode: Anreicherung des 2,4-Dinitrophenol von 53 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 93 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung des Acetanilids von 47 Gew.-% auf 88 Gew.-%

Mit einer einzigen Trennstufe gelang damit für beide Komponenten eine Konzentrationsverschiebung um ca. 40 % gegenüber dem Ausgangsgemisch. Dieses ausgezeichnete Trennergebnis erfährt noch dadurch eine Bereicherung, daß die erzielten Trennausbeuten durchwegs über 70 % liegen.

3.3.3.2. Acetanilid/Benzil

Zur "Vorzerkleinerung" lösten wir das Eutektikum Acetanilid/Benzil in wenig Methanol, verdunsteten das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und trockneten den erhaltenen Kristallkuchen in der Trockenpistole. Nach intensivem Verreiben wurden die Trennungen in der üblichen Weise durchgeführt.

Der Trenneffekt ist in Form der Registrierkurven der Abb. 12 dargestellt. Dieses Trennergebnis konnte an sechs weiteren Trennungen mit gutem Erfolg reproduziert werden, was die in Tab. 10 aufgeführten Versuchsergebnisse veranschaulichen. Die zugehörigen Trennausbeuten sind in Tab. 9 zusammengestellt.

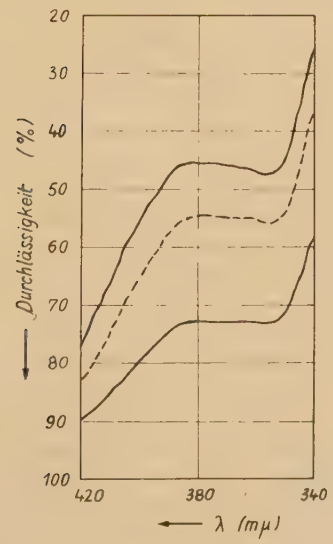


Abb. 12: Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid-Benzil
(Trennversuch nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemischs)

Die analytische Auswertung für die erste Trennstufe (Mittelwert aus sieben Versuchen) ergibt:

+Elektrode: Anreicherung des Benzils von 69,5 Gew.-% auf 89,5 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung des Acetanilids von 30,5 Gew.-% auf 62 Gew.-%

Bei allen bisherigen Trennungen wurde eine einzige Trennstufe angewandt. Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens ist die Kenntnis der maximal erreichbaren Trennung und im Hinblick auf eine multiplikative Gestaltung die hierzu nötige Zahl der Trennstufen von Bedeutung.

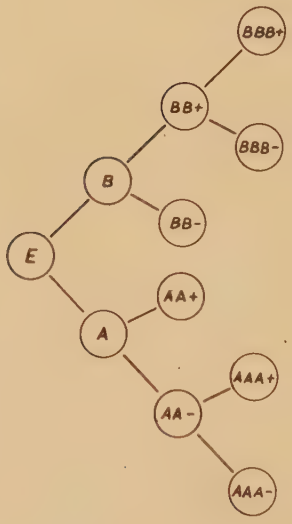


Abb. 13: Schema für die fraktionierte elektrostatische Trennung des eutektischen Systems Acetanilid/Benzil

Als Grundlage hierfür diente das Fraktionierschema der Abb. 13. Es bedeuten: E das eutektische Ausgangsgemisch, A die mit Acetanilid, B die mit Benzil angereicherten Fraktionen. Die Zahl der verwendeten Symbole entspricht der Zahl der angewandten Trennstufen. Die Vorzeichen + und - beziehen sich auf die Ladung der Elektrodenplatten. (BB + z.B. bedeutet also die Benzilfraktion nach zwei Trennstufen an der +Elektrode).

Die Fraktionen der 1. Trennstufe A und B wurden in einer 2. Trennstufe einer weiteren Auftrennung im elektrischen Feld unterworfen und der Trennverlauf in der üblichen Weise registriert (Abb.14). In Abb. 14 entsprechen die gestrichelten Kurven den Fraktionen der 1. Trennstufe (vgl. Abb. 12) und damit den beiden Ausgangsgemischen für die 2. Trennstufe.

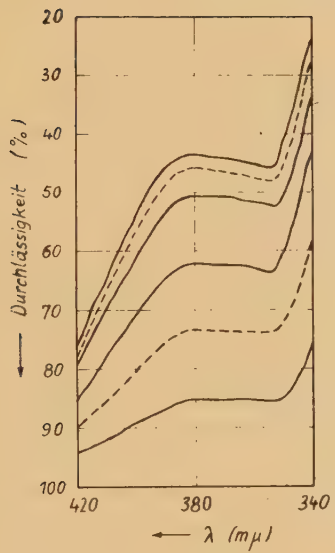


Abb. 14: Charakterisierung der Trenneffekte der 2. Trennstufe (System: Acetanilid/Benzil)

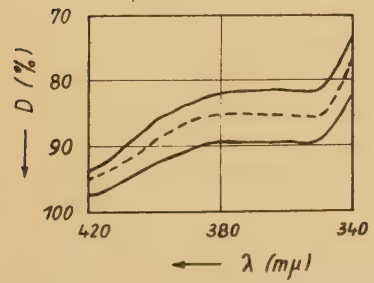


Abb. 15: Charakterisierung des Trenneffekts der 3. Trennstufe (Acetanilidfraktion)

Die zugehörigen ausgezogenen Kurvenpaare veranschaulichen deutlich den in der 2. Trennstufe erzielten Trenneffekt. Das obere Kurvenpaar entspricht den Fraktionen BB+ und BB-, das untere den Fraktionen AA+ und AA-.

Die analytische Auswertung für die 2. Trennstufe ergibt (Mittelwert aus den drei Versuchen):

+Elektrode: Anreicherung des Benzils von 89,5 % auf 96 Gew.-% (BB+)

-Elektrode: Anreicherung des Acetanilids von 62 Gew.-% auf 80 Gew.-% (AA-)

Die Fraktionen BB- (untere Kurve des oberen Kurvenpaares der Abb. 14) und AA+ (obere Kurve des unteres Kurvenpaares) wurden der besseren Übersicht wegen nicht besonders herausgestellt (siehe hierzu Tab. 12 und 14). Die Fraktionen BB+ und AA- wurden in einer 3. Trennstufe nochmals aufgetrennt. Damit gelangen wir zu den maximal angereicherten Fraktionen BBB+ und AAA-. Für die Acetanilidfraktion (AA-) ist dies in Abb. 15 dargestellt (die untere, ausgezogene Kurve entspricht der Fraktion AAA-). Für die Fraktion BBB+ des Benzils ist dagegen der

Effekt bereits so gering, daß er zur Demonstration nicht mehr geeignet ist.

Die analytische Auswertung ergibt im einzelnen für die 3. Trennstufe:

+Elektrode: Anreicherung des Benzils von 96 Gew.-% auf 98 Gew.-% (BBB+)

-Elektrode: Anreicherung des Acetanilid von 80 Gew.-% auf 87 Gew.-% (AAA-)

(Die Fraktionen BBB- und AAA+ wurden wiederum der besseren Übersicht wegen nicht aufgeführt; vgl. Tab. 16 und 18).

Bemerkenswert ist, daß die Versuche zur weiteren Anreicherung des Acetanilids durch eine 4. Trennstufe zu keinem Erfolg führten.

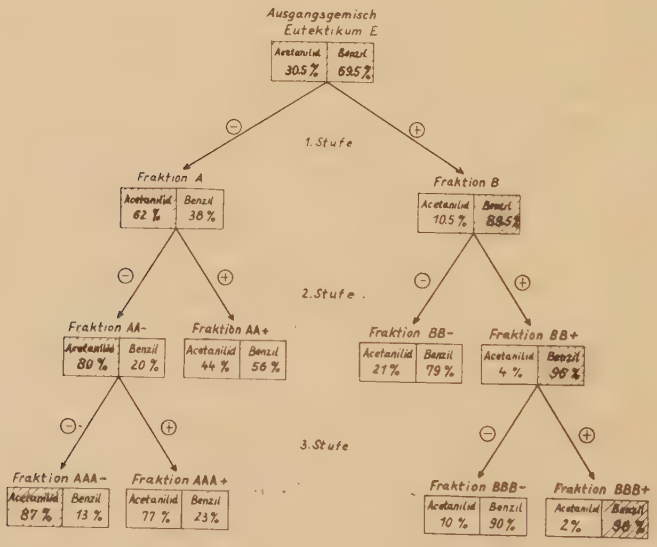


Abb. 16: Übersicht der Ergebnisse der einzelnen Trennstufen bei der elektrostatischen Fraktionierung des Systems Acetanilid/Benzil

Die Ergebnisse der Auftrennung des eutektischen Systems Acetanilid/Benzil durch fraktionierte elektrostatische Trennung sind in Abb. 16 übersichtlich zusammengestellt;(vgl. hierzu auch die Tab. 9-18).

Die zur maximal erreichbaren Anreicherung nötige Trennstufenzahl beträgt 3. Bei diesen drei Trennstufen findet eine Konzentrationsverschiebung des Benzils um 28,5 Gew.-% (von 69,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 98 Gew.-%) und des Acetanilids um 56,5 Gew.-% (von 30,5 Gew.-% auf 87 Gew.-%) statt. Für Benzil entspricht dies einer 93,5%igen, für Acetanilid einer 81%igen Anreicherung.

3.3.3.3. Azobenzol/Benzil

In der Abb. 17 ist der Verlauf einer Trennung durch Registrierung der Spektrenausschnitte charakterisiert.

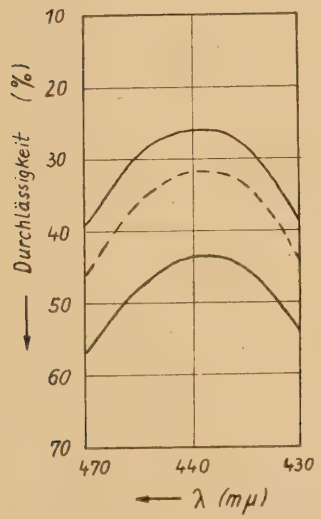


Abb. 17: Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Azobenzol/Benzil

Obere Kurve: Anreicherung des Azobenzols an der -Elektrode; unten: Abreicherung des Azobenzols (damit Anreicherung des Benzils) an der +Elektrode.

Die analytische Auswertung brachte im einzelnen folgendes Ergebnis:

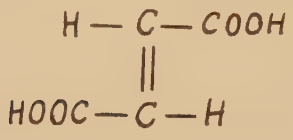
+Elektrode: Anreicherung des Benzils von 37,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf ca. 53,5 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung des Azobenzols von 62,5 Gew.-% auf ca. 73,5 Gew.-%

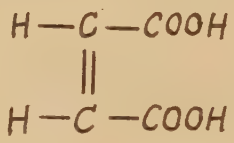
3.3.4. Die Trennung geometrischer Isomerer

3.3.4.1. Fumarsäure - Maleinsäure

Am klassischen Beispiel für geometrische Isomere, der Fumarsäure (I) und Maleinsäure (II), sollte die elektrostatische Trennbarkeit cis-trans-isomerer Verbindungen erprobt werden.



(I)



(II)

Geometrische Isomere sind meist durch einen ausgeprägten Unterschied ihrer physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet. Besonders die für die elektrostatische Trennung wichtigen Stoffgrößen, die Dielektrizitätskonstante und das Dipolmoment, weisen bei cis-trans-Isomeren mitunter erhebliche Unterschiede auf. Die Möglichkeit ihrer Trennbarkeit im elektrischen Feld erscheint daher von vornherein als aussichtsreich.

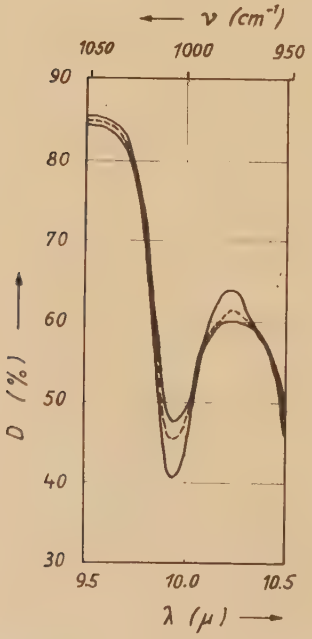


Abb. 18: IR-spektroskopische Charakterisierung des Trenneffekts am System der cis-trans-Isomeren Fumar-Maleinsäure

Die elektrostatischen Trennversuche am System der cis-trans-Isomeren Fumar-Maleinsäure wurden mit einem synthetischen Gemisch durchgeführt, das aus etwa gleichen Teilen der beiden Komponenten zusammengesetzt war. Um annähernd

die Bedingungen für ein Reaktionsgemisch zu schaffen, wurde das synthetische Gemenge in Wasser gelöst und das Lösungsmittel hierauf bei ca. 60 °C und Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene, rekristallisierte Gemisch wurde über P_2O_5 gut getrocknet.

Die Analyse des Versuchsgemischs ergab einen Fumarsäuregehalt von 49 Gew.-%.

Die elektrostatischen Trennungen wurden wie bisher durchgeführt. Zur Charakterisierung des Trennverlaufs und für die quantitative Ermittlung des Trenneffekts wurde im IR die Fumarsäure-Analysenbande registriert. Das Ergebnis eines Trennversuchs zeigt Abb. 18. Die gestrichelte Bande wurde vom Ausgangsgemisch, die ausgezeichneten Banden von den beiden getrennten Fraktionen aufgenommen. Die Konzentrationsverschiebungen der beiden Fraktionen gehen hieraus deutlich hervor. Die Anreicherung der Fumarsäure erfolgte an der +Elektrode, die der Maleinsäure an der -Elektrode. Dieser Trennversuch wurde dreimal wiederholt.

Die analytische Auswertung der Trennversuche am System der geometrischen Isomeren Fumar-Maleinsäure ergab im einzelnen für eine Trennstufe:

+Elektrode: Anreicherung der Fumarsäure von 49 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf ca. 60 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung der Maleinsäure von 51 Gew.-% auf ca. 60 Gew.-%

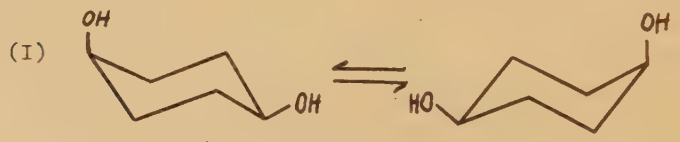
Gemessen an den sehr guten Ergebnissen der bereits beschriebenen Versuche verliefen diese Trennungen somit weniger erfolgreich. Trotzdem kann das Versuchsergebnis einer ca. 10%igen Konzentrationsverschiebung durch eine einzige Trennstufe als durchaus positiv beurteilt werden. Als das eigentliche Ergebnis dieser Versuche ist aber weniger die Größe der erzielten Trenneffekte, als vielmehr die prinzipielle Möglichkeit der Trennung geometrischer Isomerer durch die elektrostatische Methode an sich zu werten.

3.3.5. Zur elektrostatischen Trennung Konformations-Isomerer

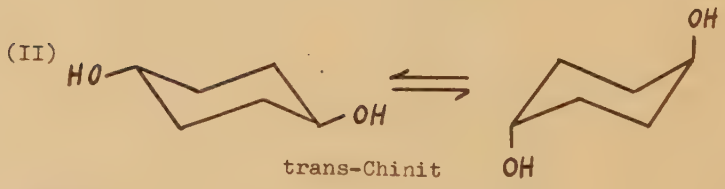
3.3.5.1. Cis-Trans-Chinit

Die cis-trans-isomeren Chinite sind ein Beispiel für Konformationsisomere, sie stellen sog. Atropisomere dar (21). Man versteht darunter solche Konformere, die - wenn auch oft nur sehr schwierig und mit großem apparativen Aufwand - getrennt werden können.

Die Konformationsanalyse sieht für cis-Chinit (I) nur eine mögliche Konformation (ea), für das trans-Isomere (II) dagegen zwei mögliche Konformationen (ee bzw. aa) vor (1,22).



cis-Chinit



trans-Chinit

Das Umklappen des Cyclohexanringes von der einen Sesselkonformation in die andere bewirkt einen Wechsel aller zunächst äquatorial orientierten Bindungen in axiale, und aller axialen Bindungen in äquatoriale. Daher ist für cis-Chinit nur eine Konformation möglich: ea $\rightleftharpoons$ ae; beide Konformere sind identisch. Beim trans-Chinit dagegen haben wir zwei konformationseinheitliche Isomere (aa bzw. ee) zu betrachten, von denen die ee - Konformation aus sterischen Gründen energetisch stark bevorzugt ist (35).

Als Ausgangsprodukte dienten die mehrmals aus Aceton umkristallisierten Komponenten (cis-Chinit: Fp. 102 °C; trans-Chinit: Fp. 143 °C).

Um überhaupt einmal Einblick in die Verhältnisse bei der Trennung von Konformationsisomeren zu gewinnen, wurde zunächst ein Modellversuch mit einem rein synthetischen Gemenge (aus etwa gleichen Anteilen der Komponenten bestehend) durchgeführt, weil hier erfahrungsgemäß die größten Trenneffekte erreicht werden können.
Der bei diesem Versuch erzielte Trenneffekt übertraf alle Erwartungen. Die Konzentrationsverschiebungen betrugen etwa 40 %. So wurde cis-Chinit von 50,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch mit einer einzigen Trennstufe auf einen Gehalt von 94,5 Gew.-% an der -Elektrode, und trans-Chinit von 49,5 Gew.-% auf einen Gehalt von 88,5 Gew.-% an der +Elektrode angereichert.

In Abb. 19 ist der Trennverlauf dieses Versuchs durch Registrierung der trans-Chinit IR-Analysenbande veranschaulicht.

Die weiteren Untersuchungen am System cis-trans-Chinit hatten zum Ziel, die Trennverhältnisse für Gemische, wie sie bei Synthesen entstehen, kennenzulernen. Um annähernd die Bedingungen für ein Reaktionsgemisch zu schaffen, wurden die synthetischen Gemenge in Aceton gelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunstet. Die so erhaltenen, gut getrockneten Gemische wurden dann in der bekannten Art der elektrostatischen Trennung zugeführt.

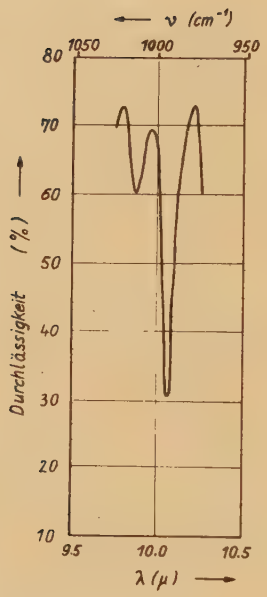
Die Trennung dieser Gemische brachte erwartungsgemäß nicht die beim Modellversuch erreichten hervorragenden Trenneffekte. Den Verlauf eines Trennversuchs an einem solchen aus Lösung gewonnenen cis/trans-Chinit-Gemisch (trans-Chinit-Gehalt 58,5 Gew.-%) zeigt die Abb. 20. Der Trenneffekt ist aus der unterschiedlichen Intensität der Analysenbande deutlich erkennbar.

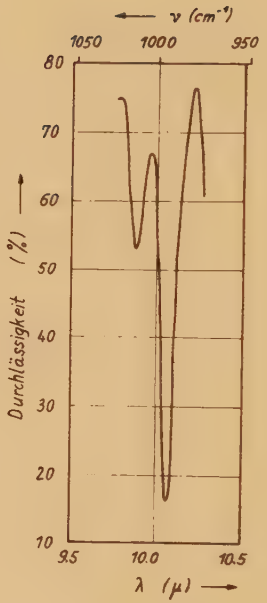
Die analytische Auswertung ergab für eine Trennstufe:

+Elektrode: Anreicherung des trans-Chinit von 58,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf maximal 79,5 Gew.-%

-Elektrode: Anreicherung des cis-Chinit von 41,5 Gew.-% auf 60 Gew.-%

An einem weiteren Gemisch der isomeren Chinite (Gehalt an trans-Chinit 46,5 Gew.-%) gelang in erster Stufe eine Anreiche-





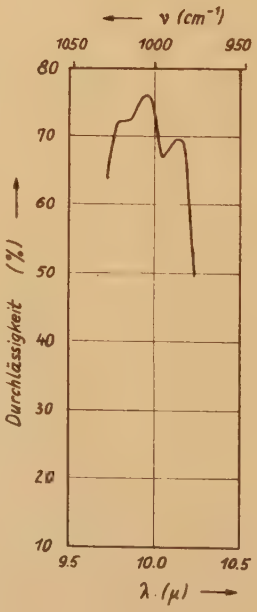
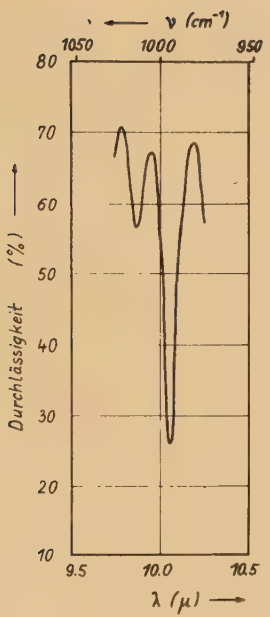
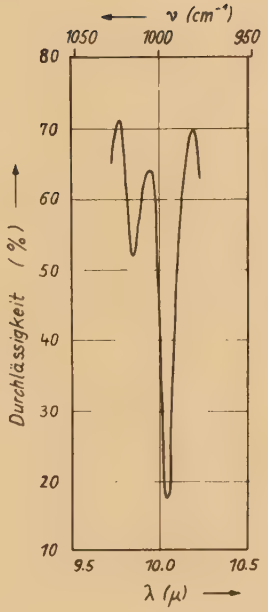


Abb. 19: Verlauf der elektrostatischen Trennung eines synthetischen Gemenges aus cis- und trans-Chinit, charakterisiert durch die trans-Chinitbande bei 995 cm^{-1}.

oben links: Ausgangsgemisch
oben rechts: Fraktion an der +Elektrode
unten rechts: Fraktion an der -Elektrode





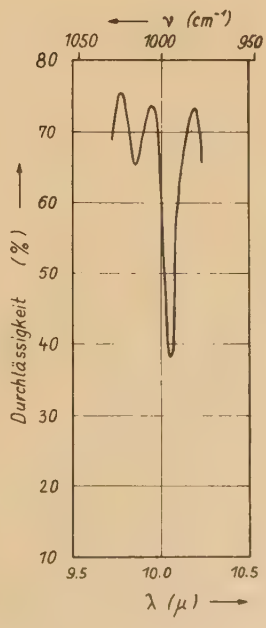


Abb. 20: Verlauf der elektrostatischen Trennung eines aus Lösung gewonnenen cis/trans-Chinit-Gemischs, charakterisiert durch die trans-Chinitsbande bei 995 cm^{-1}.

oben links: Ausgangsgemisch
oben rechts: Fraktion an der +Elektrode
unten rechts: Fraktion an der -Elektrode

rung des trans-Chinits auf 68 Gew.-% und mit einer zweiten Trennstufe eine weitere Konzentrierung auf 82,5 Gew.-% trans-Chinit. Mit zwei Trennstufen wurde damit eine Konzentrationsverschiebung von 36 % erzielt, was einer 67,5%igen Anreicherung entspricht.

Diese grundlegenden Versuche zur Trennung von Konformationsisomeren verliefen somit sehr erfolgreich. Es erscheint wünschenswert, die Anwendbarkeit der elektrostatischen Trennmethode an weiteren derartigen Isomeren-Gemischen zu prüfen.
Die Erfolgsaussichten sind auf Grund der hier gesammelten Erfahrungen günstig zu beurteilen.

B) V E R S U C H S T E I L

1. Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung des Azobenzols im Sichtbaren

Für die quantitative photometrische Analyse des Azobenzols in alkoholischer Lösung haben sich anfangs dadurch Schwierigkeiten ergeben, daß sich der Wert der Extinktion einer alkoholischen Azobenzollösung mit der Zeit laufend ändert (Analysenwellenlänge 440 mμ). Aus diesem Grunde ist eine exakte Extinktionsmessung, wie sie für quantitative Bestimmungen erforderlich ist, an frisch bereiteten Azobenzollösungen nicht möglich. Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Extinktion hat nun ergeben, daß die Extinktionswerte nach einer gewissen Zeit einen Sättigungswert erreichen, der über eine lange Zeitspanne konstant bleibt. In Abb. 21 ist diese Abhängigkeit einer alkoholischen Azobenzollösung vom Zeitpunkt ihrer Zubereitung an dargestellt. Die Zeit nach der sich der Sättigungswert eingestellt hat (im in Frage kommenden Konzentrationsbereich 1-2 h), hängt nun sowohl von der Konzentration der Lösung als auch von der Belichtung ab.

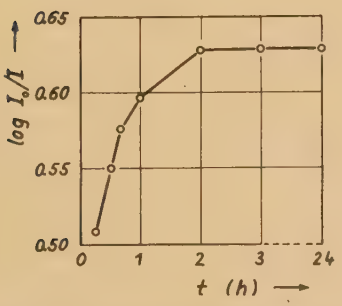


Abb. 21: Extinktion einer alkoholischen Azobenzollösung in Abhängigkeit von der Zeit bei 440 mμ

Damit ist auch die Frage nach der Ursache dieses Sachverhalts beantwortet. Durch Belichten der Azobenzollösungen wird die stabile trans-Form teilweise, im Rahmen eines photodynamischen Gleichgewichts, in die cis-Form umgelagert. Der Sättigungswert der Extinktion stellt somit den Gleichgewichtswert zwischen der trans- und der cis-Form dar.

Von Bedeutung für die Analytik war nun, daß dieser Gleichgewichtswert der Extinktion, eine quantitative photometrische Bestimmung

in der üblichen Art und Weise zuließ.

Zu dieser Bestimmung wurden 3-6 mg der mit Azobenzol angereicherten Fraktion in einem 25 ml-Messkölbchen in Alkohol (95%ig) gelöst und die Lösung hierauf ca. 1 h lang mit einer Mischlichtlampe belichtet. Dann erst wurde die Extinktion der Lösung bei 440 mμ gemessen (Spektralphotometer PQ II der Fa. Leitz,Wetzlar). Die Absorption der Oxalsäure ist im betreffenden Konzentrationsbereich vernachlässigbar. Die analytische Auswertung erfolgte mit Hilfe des in Abb. 22 gezeigten Eichdiagramms.

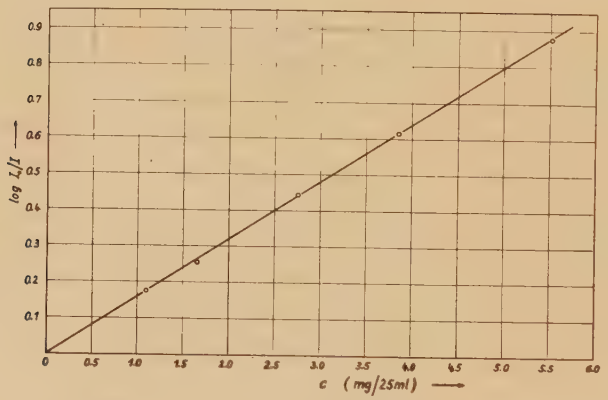


Abb. 22: Eichkurve zur photometrischen Bestimmung des Azobenzolgehalts bei 440 mμ

2. Die Darstellung der Eutektika durch Zonenlegieren und ihre Charakterisierung

Für die elektrostatischen Trennversuche wurden folgende eutektische Systeme der Literatur entnommen:

Acetanilid/Benzil (38)
Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (39)
Azobenzol/Benzil (15)

Die Herstellung der Eutektika erfolgte durch Zonenlegieren in der von SCHILDKNECHT und HOPF (34,32) zum präparativen Zonen-

schmelzen beschriebenen Apparatur. Um möglichst viel an eutektischem Gemisch zu gewinnen, wurden solche Gemische eingesetzt, die ungefähr der eutektischen Zusammensetzung des jeweiligen Systems entsprachen. Die eingesetzten Mengen der Gemische betrugen ca. 5 g. Vor dem eigentlichen Zonenschmelzen wurde jedes Gemisch erst mehrmals im Schmelzrohr aufgeschmolzen um für eine gute Durchmischung Sorge zu tragen.

Zur Charakterisierung des jeweiligen Eutektikums diente sein Festpunkt. Zu diesem Zweck wurde der Festpunkt des zonenlegierten Eutektikums mit dem nach der Kontakt-Methode von KOFLER (14) ermittelten verglichen. Damit für diesen Schmelzpunktsvergleich gleiche Voraussetzungen bestehen, wurden die Kontaktpräparate jeweils mit den zonengereinigten Komponenten angefertigt.

2.1. Das eutektische System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol

2.1.1. Darstellung und Charakterisierung

Die Herstellung des Eutektikums Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (39) erfolgte durch Zonenlegieren (33). Die Bedingungen für das Zonenlegieren waren: 3 mm/h Laufgeschwindigkeit bei 15 Zonendurchgängen. Zur Charakterisierung des eutektischen Gemisches wurde der Festpunkt des zonenlegierten Eutektikums mit der nach der KOFLERschen Kontaktmethode (14) ermittelten eutektischen Temperatur verglichen (vgl.Abschn. B) 2.). Für beide wurde in Übereinstimmung 79 °C +) gemessen (Literaturwerte: 78 °C (39), 79 °C (16)). Zur Anfertigung des Kontaktpräparates dienten die zonengereinigten Komponenten. Die Analyse des eutektischen Gemisches (siehe folgenden Abschn.) ergab den in der Literatur (39) angegebenen Wert von 53 Gew.-% 2,4-Dinitrophenol.

2.1.2. Die Analytik des binären Systems Acetanilid-2,4-Dinitrophenol

Für die Ermittlung des Trennverlaufs war eine analytische Methode zur Bestimmung von Acetanilid/2,4-Dinitrophenol-Gemischen nötig.

+) Alle Festpunkte wurden mit dem Schmelzpunktmikroskop der Fa. Leitz, Wetzlar, bestimmt und sind nicht korrigiert.

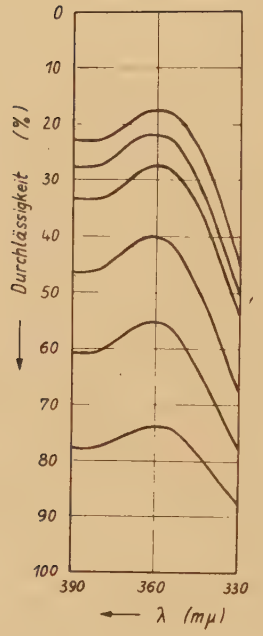


Abb. 23: Ausschnitt aus den Spektren der Konzentrationsreihe des binären Gemisches Acetanilid/2,4-Dinitrophenol

Die spektralphotometrische Bestimmung des 2,4-Dinitrophenol erwies sich hierfür als geeignet. Sie erfolgte im Maximum bei 360 mμ in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natronlauge. Die Auswertung geschah graphisch anhand einer Eichkurve.

In Abb. 23 sind die Spektrenausschnitte der Konzentrationsreihe der Eichgemische zur Aufstellung des Eichdiagramms registriert (Spektrophotometer DB der Fa. Beckman). In Tab. 3 sind die bei der Analysenwellenlänge gemessenen Durchlässigkeitswerte für die Konzentrationsreihe und die daraus berechneten Extinktionswerte zusammengestellt. In Abb. 24 ist die Eichkurve dargestellt.

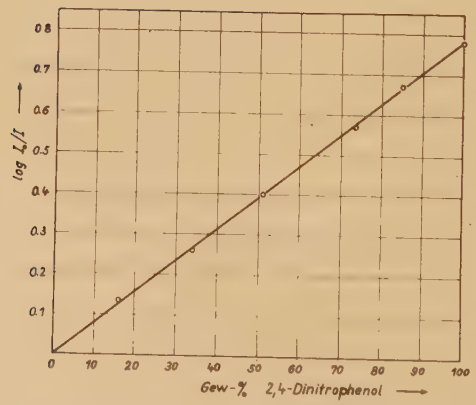


Abb. 24: Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von Acetanilid-2,4-Dinitrophenol-Gemischen (Analysenwellenlängen: 360 mμ)

Die Durchführung der Analysen geschieht folgendermaßen: 2 mg des Gemisches (genaue Einwaage) werden unter Zusatz von 0,2 ml n/10-NaOH in Äthanol zum Gesamtvolumen von 25 ml gelöst. Diese Lösungen werden nach ca. 1/2 h 1:10 verdünnt und die verdünnten Lösungen bei

Gew.-% 2,4-Dinitrophenol	D (%) bei 360 mμ	E
16	73,5	0,134
34	55	0,260
51	39,7	0,401
73,5	27	0,569
85	21,3	0,672
100	16,7	0,778

Tab. 3:
Wertetabelle für Eichkurve

360 mμ photometriert. Mit den Extinktionswerten kann dann dem Eichdiagramm die Zusammensetzung des binären Systems entnommen werden.

2.1.3. Die Ergebnisse der Trennungen

Zur direkten Trennung des zonenlegierten Eutektikums und zur Trennung des eutektischen Gemisches nach vorheriger Auflösung (vgl. Abschn. A) 3.3.3.1.) wurden jeweils 5 Versuche durchgeführt. In den Tab. 4 und 6 sind die ermittelten Trennausbeuten (Summe der Mengen der Fraktionen bezogen auf die Ausgangsmenge), in den Tab. 5 und 7 die Daten der analytischen Auswertung zusammengestellt. Es bedeuten: D die Durchlassigkeit in % (vgl. Abschn. B) 2.1.2.), E die zugehörige Extinktion und Δc die Konzentrationsverschiebung in Gew.-%.

Tabelle 4: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid-2,4-Dinitrophenol (direkte Versuche)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		+Elektrode	-Elektrode	
1	43	26	5	72
2	58	29	8,5	65
3	75	35,5	12	63
4	63	31	11	66,5
5	83	42	13,5	67

Tabelle 5: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (direkte Versuche).

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% 2,4-Dinitrophenol	Δc (%)
1	+	27	0,569	73	+ 20
	-	66	0,181	23	- 30
2	+	29	0,538	69	+ 16
	-	63,8	0,195	25	- 28
3	+	26,2	0,582	74,5	+ 21,5
	-	61,3	0,213	27,5	- 25,5
4	+	26	0,585	75	+ 22
	-	64	0,190	24,5	- 28,5
5	+	28,2	0,550	70,5	+ 17,5
	-	59,3	0,227	29	- 24

Tabelle 6: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid-2,4-Dinitrophenol (nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches).

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		+Elektrode	-Elektrode	
1	79	41	15	71
2	52	28	10	73
3	76	40	14	71
4	68	34	13,5	70
5	74	37	17,5	74

Tabelle 7: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% 2,4-Dinitrophenol	Δc (%)
1	+	20	0,699	89,5	+ 36,5
	-	82,3	0,085	11	- 42
2	+	20,2	0,695	89	+ 36
	-	79,3	0,101	13	- 40
3	+	19,5	0,710	91	+ 38
	-	81	0,091	11,5	- 41,5
4	+	17,7	0,752	96,5	+ 43,5
	-	78,7	0,104	13,5	- 39,5
5	+	17,5	0,757	97	+ 44
	-	84,5	0,073	9,5	- 43,5

2.1.4. Zur Frage der Trennausbeute

Die Untersuchungen am System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol haben hinsichtlich der Trennausbeute interessante Einzelheiten gebracht. Betrachten wir in Tab. 6 die Mengen der erhaltenen Fraktionen, so fällt der beträchtliche Unterschied auf. Auf der positiven Elektrode (mit den angereicherten 2,4-Dinitrophenol-Fraktionen) wurde gegenüber der geerdeten Elektrode (angereicherte Acetanilid-Fraktionen) die nahezu dreifache Menge niedergeschlagen. Dies ist insofern bemerkenswert, weil das eutektische Ausgangsgemisch annähernd aus gleichen Teilen zusammengesetzt ist (53/47 Gew.-%).

Da nun aber für beide Komponenten ein hoher und annähernd glei-

cher Anreicherungseffekt erzielt worden ist, muß die im Feld nicht abgeschiedene Menge von ca. 28 % praktisch nur auf die mangelnde Abscheidung des Acetanilids, nicht dagegen auf die des 2,4-Dinitrophenols zurückgeführt werden.

Die eingehende Prüfung dieses Sachverhalts - es wurden jeweils die auf beiden Elektroden abgeschiedenen Mengen derselben Komponenten aus den Werten der Tabellen 6 und 7 berechnet und ihre Summe auf die im Ausgangsgemisch vorgelegene Menge bezogen - brachte das aufschlußreiche Ergebnis, daß jeweils 92-96 % der im Ausgangsgemisch vorhandene Menge an 2,4-Dinitrophenol im Feld abgeschieden werden, während es für Acetanilid nur 40-48 % sind.

Wenn aber aus einem Gemisch die eine Komponente zu über 90 % abgeschieden werden kann, müßte dies eigentlich für die andere auch möglich sein. Damit wäre aber für das elektrostatische Verfahren ein wichtiges Ziel näher gerückt: nämlich ein weitgehend verlustloses Arbeiten.

Die eingehende Klärung dieser Frage - und die sicher damit verbundenen weiteren apparativen Verbesserungen - müssen weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit konnten hierzu keine Untersuchungen mehr angestellt werden.

2.2. Das eutektische System Acetanilid/Benzil

2.2.1. Darstellung des Eutektikums

Das binäre System Acetanilid/Benzil wurde wiederum durch Zonenlegieren hergestellt. Als Bedingungen für das Zonenlegieren seien genannt: 1 mm/h Laufgeschwindigkeit bei 17 Zonendurchgängen.

Der Festpunkt des zonenlegierten Eutektikums wurde zu 79,5 °C bestimmt und entsprach der aus dem Kontaktpräparat ermittelten eutektischen Temperatur. Er lag um 1,5 °C höher als der Literaturwert (17), was zweifellos auf die Verwendung zonengereinigter Stoffe zurückzuführen ist. Die quantitative Analyse des Eutektikums (siehe folgenden Abschn.) ergab als Mittelwert aus 5 Bestimmungen einen Gehalt von 69,5 Gew.-% Benzil (Literaturwert: 68 Gew.-% (38)).

2.2.2. Die quantitative Bestimmung von Acetanilid/Benzil-Gemischen

Zur Charakterisierung des Trenneffekts wurde eine quantitative Bestimmungsmethode von Acetanilid/Benzil-Gemischen ausgearbeitet. Sie besteht in der Spektralphotometrie der alkoholischen Lösungen bei der gewählten Analysenwellenlänge von 380 mμ. Im zugrundegelegten Konzentrationsbereich zeigt Acetanilid hier keine merkliche Extinktion. Die Analytik des binären Systems wird dadurch die eines Einzelstoffs. Die Auswertung erfolgt graphisch anhand eines Eichdiagramms. Zur Ermittlung der Eichkurve wurden die Ausschnitte der Spektren von Eichgemischen bekannter Zusammensetzung im Bereich von 340-420 mμ registriert (s.Abb.25).

In Tabelle 8 sind die bei der Analysenwellenlänge gemessenen Durchlässigkeitswerte für die Konzentrationsreihe zusammengestellt. Die Eichkurve zeigt Abb. 26.

Zur Durchführung der Analysen werden 10 mg des Gemisches genau eingewogen, in 10 ml Alkohol (96%ig; Messkölbchen) gelöst und die Durchlässigkeit der Lösung (bzw. die Extinktion) bei 380 mμ gemessen. Nach Umrechnung auf den Extinktionswert kann die Zusammensetzung des binären Gemisches aus dem Eichdiagramm entnommen werden.

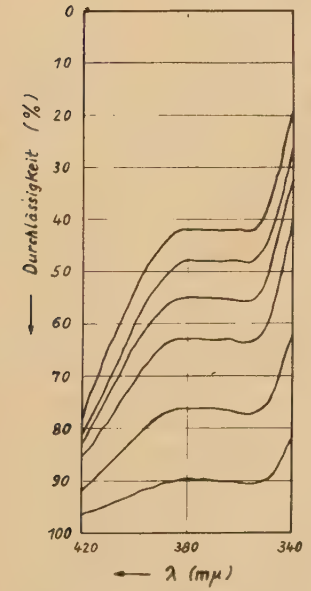


Abb. 25: Ausschnitt aus den Spektren der Konzentrationsreihe des binären Gemisches Acetanilid/Benzil

Gew.-% Benzil	D (%) bei 380 mμ	E
11,8	89,8	0,047
31	73,5	0,121
52	63	0,201
69,3	55,1	0,259
85,5	48	0,319
100	42,2	0,375

Tab. 8: Wertetabelle für Eichkurve

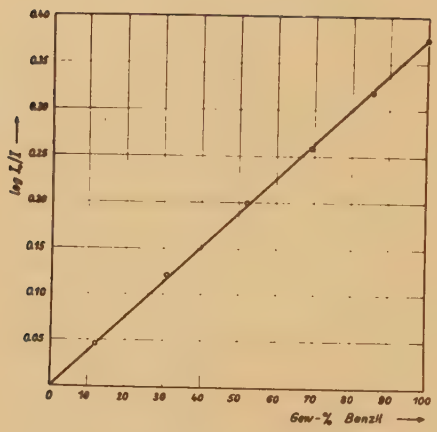


Abb. 26:
Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von Acetanilid-Benzil-Gemischen (Analysenwellenlänge: 380 mμ)

2.2.3. Die Versuchswerte der elektrostatischen Fraktionierung des Systems Acetanilid/Benzil

Die Versuchsergebnisse der elektrostatischen Fraktionierung (vgl. Abschn. A) 3.3.3.2.) sind in den Tab. 9-18 übersichtlich zusammengestellt (vgl. hierzu auch die Angaben in Abschn. B) 2.1.3.).

Tab. 9: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid/Benzil (nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches; 1. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Eutektikum E)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		+Elektrode	-Elektrode	
1	62	19	16	56,5
2	58	18,5	12,5	53,5
3	55	20	14	62
4	35	10	8,5	53
5	43	14	8	51
6	70	23	15	54,3
7	43	15	9,5	57

Tab. 10: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches; 1. Trennstufe; Ausgansgemisch: Eutektikum E)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Benzil	Δc (%)
1	+	46,8	0,33	87,5	+ 18
	-	68,2	0,166	44	- 25,5
2	+	45,3	0,344	91	+ 21,5
	-	71,5	0,146	38,5	- 31
3	+	46,0	0,337	89,5	+ 20
	-	73,3	0,135	35,5	- 34
4	+	44,5	0,352	93,5	+ 24
	-	69,5	0,158	41,5	- 28
5	+	45,2	0,345	91,5	+ 22
	-	72,8	0,138	36,5	- 33
6	+	47,2	0,326	86,5	+ 17
	-	71,7	0,144	38	- 31,5
7	+	47,2	0,326	86,5	+ 17
	-	72,2	0,141	37	- 32,5

Tab. 11: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid/Benzil (2. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion B der 1. Stufe).

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) BB+ +Elektrode	BB- -Elektrode	Ausbeute (%)
1	50	20	5,5	51
2	49	18,5	7,5	53
3	30	11,5	5,5	57

Tab. 12: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (2. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion B der 1. Stufe)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Benzil	Δ_c (%)
1	+	43,2	0,365	97	+ 7
	-	50,5	0,297	79	- 11
2	+	43,5	0,362	96	+ 6
	-	49	0,31	80	- 10
3	+	43,7	0,360	95,5	+ 5,5
	-	50,7	0,295	78,5	- 11,5

Tab. 13: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (2. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion A der 1. Stufe)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		AA+ +Elektrode	AA- -Elektrode	
1	50	15	14,5	59
2	50	14	14	56
3	28,5	6,5	9,5	56

Tab. 14: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (2. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion A der 1. Stufe)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Benzil	Δ_c (%)
1	+	61,5	0,211	56	+ 19
	-	84,8	0,072	19	- 18
2	+	61,5	0,211	56	+ 19
	-	84	0,076	20	- 17
3	+	63,8	0,196	52	+ 15
	-	84,8	0,072	19	- 18

Tab. 15: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (3. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion BB+ der 2. Trennstufe)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) BBB+ +Elektrode	BBB- -Elektrode	Ausbeute (%)
1	24	7	6,5	56
2	38	12,5	10	59

Tab. 16: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (3. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion BB+ der 2. Trennstufe)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Benzil	Δc (%)
1	+	42,5	0,372	98,5	+ 2,5
	-	45,8	0,339	90	- 6
2	+	43,0	0,367	97,5	+ 1,5
	-	45,5	0,342	91	- 5

Tab. 17: Ausbeuten der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (3. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion AA- der 2. Trennstufe)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) AAA+ +Elektrode	AAA- -Elektrode	Ausbeute (%)
1	20	3	8,5	57,5
2	33	6,5	14	62

Tab. 18: Analysenwerte der Trennversuche am System Acetanilid-Benzil (3. Trennstufe; Ausgangsgemisch: Fraktion AA- der 2. Trennstufe)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Benzil	Δc (%)
1	+	82	0,086	22,5	+ 2,5
	-	88,3	0,054	14	- 6
2	+	82	0,086	22,5	+ 2,5
	-	89,5	0,048	12	- 8

2.3. Das eutektische System Azobenzol/Benzil

2.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung des Eutektikums durch Zonenlegieren und seine Charakterisierung siehe Abschn. B) 2.. Die Bedingungen hierfür waren die gleichen wie beim System Acetanilid/Benzil (vgl. Abschn. B) 2.2.1.).

Zur Kennzeichnung des Eutektikums wurde sein Festpunkt mit der eutektischen Temperatur des Kontaktpräparats verglichen. Für beide wurde in Übereinstimmung 52,3 °C ermittelt (Literaturwert: 52 °C (15)). Die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches ergab 62,5 Gew.-% Azobenzol (siehe folgenden Abschnitt).

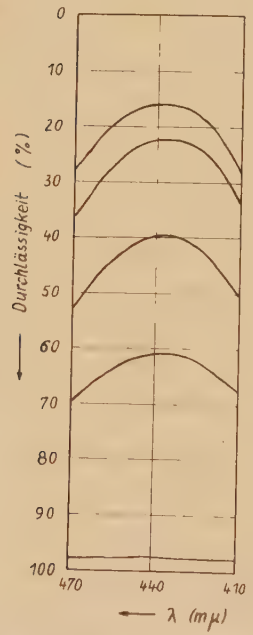


Abb. 27: Spektrenausschnitte einer Konzentrationsreihe des Systems Azobenzol/Benzil

2.3.2. Die quantitative Bestimmung des binären Systems Azobenzol-Benzil

Die quantitative Bestimmung von Azobenzol/Benzil-Gemischen erfolgte spektralphotometrisch im Sichtbaren bei 440 mμ (Azobenzolmaximum). Die Auswertung geschah graphisch. Zur Ermittlung der Eichkurve wurden wieder die Spektrenausschnitte einer Konzentrationsreihe mit bekannten Eichgemischen im Spektrophotometer registriert (s. Abb. 27).

Aus Tab. 19 können die Wertepaare für die Eichkurve (Abb. 28) entnommen werden.

Durchführung der Analysen: Es werden 5 mg des Gemisches in 25 ml Alkohol gelöst und die Lösungen ca. 1 h einer Mischlichtlampe ausgesetzt (über das hierbei sich einstellende photodynamische Gleichgewicht s. Abschn. B) 1.). Hierauf wird die Durchlässigkeit bzw.

Tab. 19: Wertetabelle für Eichkurve

Gew.-% Azobenzol	D (%) bei 440 mμ	E
0	97,5	0,011
26	61	0,215
50	39,9	0,399
80	22,6	0,646
100	16	0,796

Extinktion der Lösung gemessen und die Konzentration an Azobenzol dem Eichdiagramm entnommen.

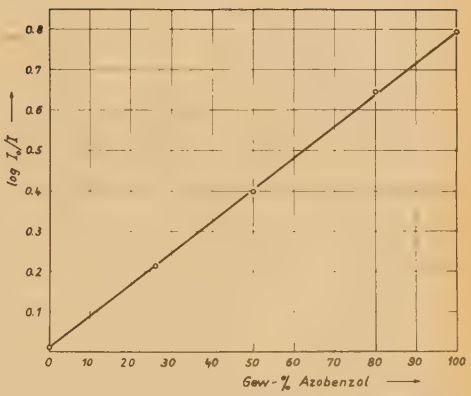


Abb. 28: Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von Azobenzol/Benzil-Gemischen (Analysenwellenlänge 440 mμ)

2.3.3. Versuchsergebnisse

Die Versuchs- und Analysenwerte von drei Trennungen sind in den Tab. 22 und 23 zusammengestellt.
Auffallend an diesem System ist im Vergleich mit den beiden anderen behandelten Eutektika seine geringere Trennbarkeit im elektrischen Feld.

Tab. 20: Ausbeuten der Trennversuche am System Azobenzol/Benzil (vorherige Auflösung des Ausgangsgemisches)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) +Elektrode	-Elektrode	Ausbeute (%)
1	78	16,5	35	66
2	46	10,5	18	62
3	80	16,5	30	58

Tab. 21: Analysenwerte der Trennversuche am System Azobenzol-Benzil (vorherige Auflösung des Ausgangsgemisches)

Vers.-Nr.	Elektrode	D (%)	E	Gew.-% Azobenzol	Δc (%)
1	+	41	0,387	48	- 14,5
	-	26	0,585	73	+ 10,5
2	+	43,3	0,363	44,5	- 18
	-	25,5	0,594	74,5	+ 12
3	+	42,2	0,375	46	- 16
	-	26,3	0,580	72,5	+ 10

3. Quantitative Bestimmung der binären Gemische Fumarsäure-Maleinsäure durch IR-Spektroskopie

Die Bestimmung der bei der elektrostatischen Trennung anfallenden Fumar-/Maleinsäure-Gemische erfolgte durch IR-Spektroskopie. Da es nicht möglich ist, für beide Komponenten jeweils eine isolierte, d.h. von Beeinflussungen durch die andere Komponente freie Analysenbande aufzufinden und somit beide cis-trans-Isomere getrennt zu analysieren, wurde nur der Fumarsäuregehalt der Gemische bestimmt. Als geeignete Analysenbande hat sich hierfür die ausschließlich der trans-Konfiguration zuzuordnende Fumarsäurebande bei 1015 cm^{-1} (9,85 μ) erwiesen.

Bei dieser ausgewählten Analysenwellenlänge wurde zunächst eine Reihe von Eichmischungen bekannter Zusammensetzung registriert (siehe Abb. 29). Die Auswertung der Banden erfolgte nach dem Grundlinienverfahren von PIRLOT (28) (zitiert nach (4)). Dieses Auswerte-Verfahren besteht darin, daß in der Umgebung der Analysenbande der Verlauf der Kurve ohne Absorption (Linie 100 % Durchlässigkeit) durch eine Gerade, die nach verschiedenen Gesichtspunkten gezogen werden kann, ersetzt wird. Beim PIRLOT-Verfahren geschieht dies (siehe Abb. 30) folgendermaßen:
Zu beiden Seiten der Analysenwellenlänge λ_0 wählt man zwei beliebige Hilfswellenlängen λ_1 und λ_2 und errichtet in ihnen die Or-

dinaten. Durch die beiden Schnittpunkte dieser Ordinaten mit der Analysenbande legt man dann eine Gerade als Grundlinie (strichpunktierte Linie der Abb. 30). Auf diese Grundlinie bezogen, kann

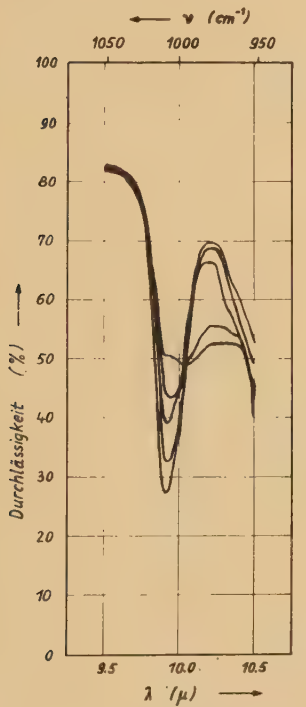


Abb. 29: Spektrenausschnitte einer Konzentrationsreihe des binären Gemisches Fumarsäure-Maleinsäure

Tab. 22: Wertetabelle für Eichkurve

Gew.-% Fumarsäure	$\log \frac{A}{C}$
28,5	0,120
46	0,193
64	0,276
83,5	0,355
100	0,426

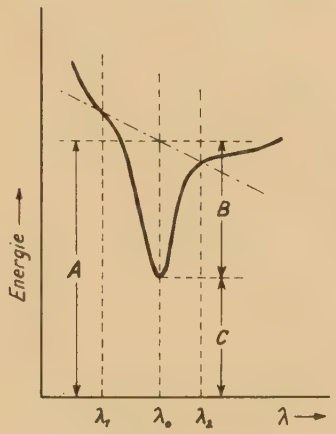


Abb. 30: Grundlinienverfahren nach PIRLOT (28), zitiert nach BRÜGEL (4)

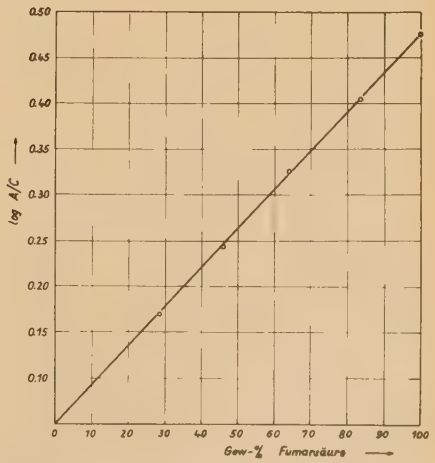


Abb. 31: Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von Fumar-Maleinsäure-Gemischen im IR

nun eine der normalen Extinktion entsprechende Meßgröße, die durch den Logarithmus des Quotienten aus den Größen A und C gekennzeichnet ist, dem Spektrogramm entnommen werden. Zur Ermittlung der Eichkurve trägt man sie als Funktion der Konzentration auf (s. Tab. 22 und Abb. 31). Die IR-Spektren wurden nach den Verfahren der Preßtechnik in KBr (1 mg Analysenprobe, 300 mg KBr) mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 211, mit NaCl-Prisma aufgenommen. Als Analysenbande diente die Fumarsäurebande bei 9,90 µ, die beiden Hilfswellenlängen waren 9,75 µ und 10,25 µ.

3.1. Die Ergebnisse der elektrostatischen Trennversuche

Die Versuchsergebnisse wurden wiederum in der bekannten Weise (vgl. Abschn. B) 2.1.3.) in den Tab. 23 und 24 zusammengestellt (vgl. hierzu auch Abschn. B) 3.).

Tab. 23: Ausbeuten der Trennversuche am System Fumar-Maleinsäure

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) +Elektrode	-Elektrode	Ausbeute (%)
1	58	11	13	41,5
2	74	17	16	44,5
3	62	18	15,5	54
4	42	13	11	57

Tab. 24: Analysenwerte der Trennversuche am System Fumar-Maleinsäure

Vers.-Nr.	Elektrode	log A/C	Gew.-% Fumarsäure	Δ c (%)
1	+	0,251	59	+ 10
	-	0,163	38	- 11
2	+	0,254	59,5	+ 10,5
	-	0,178	41,5	- 7,5
3	+	0,286	67	+ 18
	-	0,169	39,5	- 9,5
4	+	0,261	61	+ 12
	-	0,169	39,5	- 9,5

4. Die IR-spektroskopische quantitative Bestimmung von cis/trans-Chinit-Gemischen

Für konformationsanalytische Untersuchungen im IR hat sich für Cyclohexanol und seine Derivate als besonders aufschlußreich der Bereich um 1000 cm^{-1} erwiesen (12,27). In diesem Bereich liegt die Alkohol-Bande, die in der Hauptsache durch die C-O-Valenzschwingungen hervorgerufen wird. Hier fanden wir auch eine geeignete Schlüsselbande für die Gehaltsbestimmung von Gemischen der isomeren Chinite, die isolierte trans-Chinitbande bei 995 cm^{-1}.

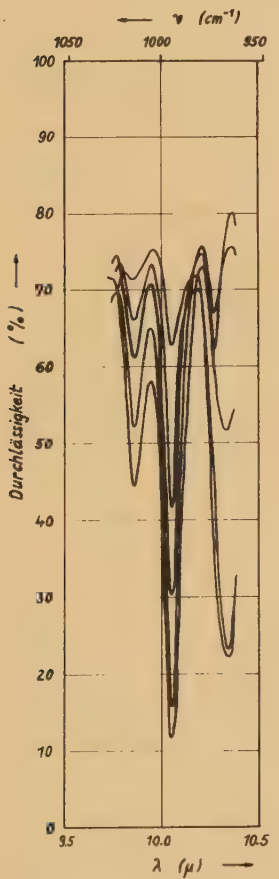


Abb. 32: Ausschnitt aus den Spektren einer Konzentrationsreihe des binären Gemisches cis-trans-Chinit

Die Abb. 32 zeigt die Registrierung einer Reihe von Eichmischungen bekannter Zusammensetzung im Bereich der Analysenbande zur Herstellung eines Eichdiagramms.

Die Auswertung der Banden erfolgte nach dem "Base-line"-Verfahren von WRIGHT (41) (zitiert nach (5)). Dieses Verfahren ist dann anwendbar, wenn die Analysenbande von zwei ausgeprägten Durchlässigkeitsmaxima flankiert wird. Als Grundlinie dient in diesem Fall die an die beiden Maxima gelegte Tangente (siehe Abb. 33).

Auf sie bezieht man die eigentliche Meßgröße log A/C (siehe Abb. 33) und trägt sie als Funktion der Konzentration auf (vgl. hierzu auch Abschn.B)3.).

Die Eichkurve zeigt Abb. 34 die zugehörigen Wertepaare sind in der Tab. 25 zusammengestellt.

Die IR-Spektren wurden wieder nach dem Verfahren der Preßtechnik in KBr (1 mg

Analysenprobe, 300 mg KBr) mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 211) mit NaCl-Prisma aufgenommen.

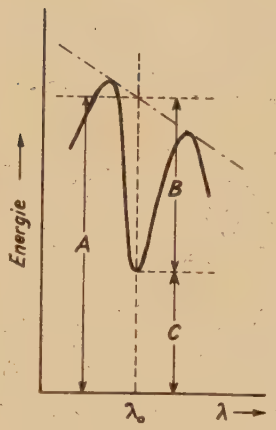


Abb. 33: Grundlinienverfahren nach WRIGHT (41), zitiert nach BRÜGEL (5)

Tab. 25: Wertetabelle für Eichkurve

Gew.-% trans-Chinit	log A/C
12	0,071
25	0,200
31	0,241
50	0,382
52	0,403
75	0,598
86,4	0,661
100	0,763

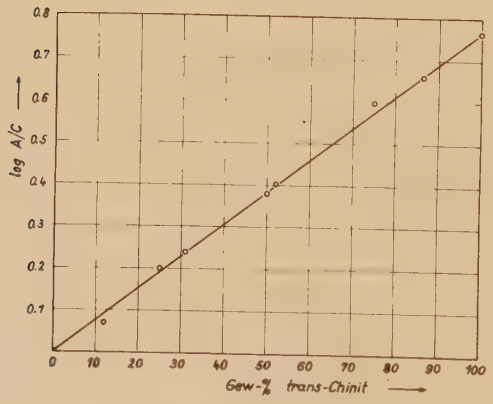


Abb. 34: Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von cis-trans-Chinit-Gemischen im IR (Analysenbande: 995 cm^{-1})

4.1. Versuchsergebnisse

Die bei den elektrostatischen Trennversuchen der isomeren Chinite erzielten Trennausbeuten und Analysenwerte sind den Tab. 26 und 27 zu entnehmen (vgl. Abschn B) 4.).

Tab. 26: Ausbeuten der Trennversuche am System cis-trans-Chinit

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		+Elektrode	-Elektrode	
1	32	6	10	50
2	56	13	15,5	51

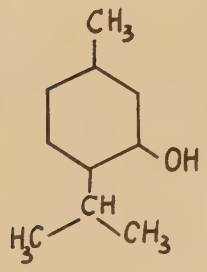
Tab. 27: Analysenwerte der Trennversuche am System cis/trans-Chinit

Vers.-Nr.	Elektrode	log A/C	Gew.-% trans-Chinit	Δ c (%)
1	+	0,606	79,5	+ 21
	-	0,297	39,5	- 19
2	+	0,593	75,5	+ 17
	-	0,306	40	- 18,5

C) ANHANG

1. Das System Menthol-Isomenthol

Der Terpenalkohol Menthol ist seit langer Zeit Gegenstand eingehender konformationsanalytischer Untersuchungen. Aus der Konstitution (I) geht die Existenz dreier asymmetrischer Kohlenstoffatome hervor. Menthol kommt daher in 8 optisch aktiven Isomeren bzw. 4 racemischen Formen vor: Neomenthol, Neoisomenthol, Menthol, Isomenthol.



(I)
Menthol

Zur eingehenden Orientierung über die Stereochemie des Menthols und seiner Isomeren sei auf die ausführliche Abhandlung von ORLOFF (23) verwiesen.

Für unsere Trennversuche standen die Präparate l-Menthol (Fp. 42-43 °C) und d-Isomenthol (Fp. 81-82 °C) zur Verfügung.

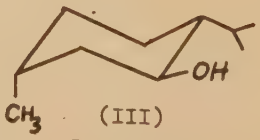
Die Konformationsanalyse sieht für beide Isomere folgende Konformationen vor:

± Menthol: e-CH_3, e-OH, e-i-C_3H_7 $\rightleftharpoons$ a-CH_3, e-OH, e-i-C_3H_7

± Isomenthol: a-CH_3, e-OH, e-i-C_3H_7 $\rightleftharpoons$ e-CH_3, a-OH, a-i-C_3H_7

Aus chemischen Gründen sind die linksstehenden Konformationen energetisch bevorzugt, so daß sie im Konformationsgleichgewicht als vorherrschend angesehen werden können (23).
Es ergeben sich somit für Menthol (II) und Isomenthol (III) folgende Konformationen:

(II)
Menthol



(III)
Isomenthol

1.1. Zur quantitativen gaschromatographischen Analyse von Menthol-Isomenthol-Gemischen [+)]

Die Trennung der Mentholisomeren ist - vor allem im Hinblick auf eine quantitative Bestimmungsmöglichkeit - für die Praxis von großer Bedeutung. Zur Lösung dieses Problems wurde deswegen von verschiedener Seite die Gaschromatographie herangezogen (11,20,25). Dabei erzielte man brauchbare Trenneffekte - die Retentionszeiten der isomeren Menthole nehmen in derselben Reihenfolge zu wie ihre Siedepunkte (Neomenthol 211,5-212,5 °C, Neoisomenthol 214-215 °C, Menthol 216,5 °C, Isomenthol 218,5 °C) - die erreichte Auflösung war aber in allen Fällen mehr oder weniger unvollkommen. Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme lieferte daher, besonders bei ungünstigen gegenseitigen Mischungsverhältnissen, recht fehlerhafte Ergebnisse (20). Eine quantitative Bestimmung von Menthol-Isomenthol-Gemischen war nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich möglich (25).

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, nach Bedingungen zu suchen, bei denen eine vollkommene gaschromatographische Trennung von Menthol-Isomenthol-Gemischen erreicht wird und die damit eine quantitative Bestimmung im gesamten Konzentrationsbereich ermöglichen.

Die Aufnahmebedingungen der Gaschromatogramme, unter denen dies gelang waren folgende[++)]:

Säulenlänge:	5m
Stationäre Phase:	Polyäthylenglykol 4000 (BASF)
Arbeitstemperatur:	160 °C
Trägergas:	Helium
Säulendruck:	2 at
Substanzmenge:	10 ul (einer 10%igen benzolischen Lösung)
Empfindlichkeit:	2

Die Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatographen der Fa. Beckmann (Modell GC 2) durchgeführt. Als Trägermaterial für

---

[+)] H. Schildknecht und H. Löblein, Z. Naturf. 1964 im Druck

[++)] Herrn Dipl.-Chemiker O. Vitzthum danken wir für seine Hinweise zur Herstellung der Säule.

die stationäre Phase diente Kieselgur (0,2 - 0,3 mm), die Belegung betrug 20 %.
Die vollkommene Gaschromatographische Trennung eines aus gleichen Teilen bestehenden Menthol-Isomenthol-Gemischs zeigt Abb. 35.

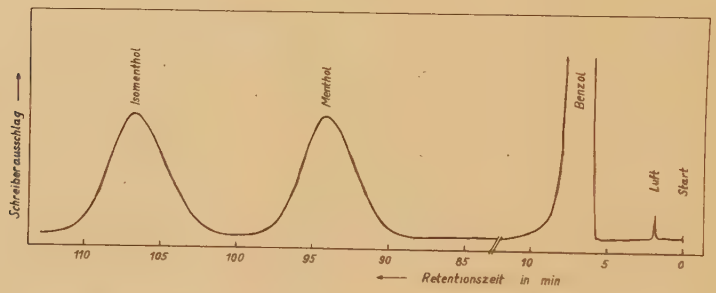


Abb. 35: Gaschromatographische Trennung eines Menthol-Isomenthol-Gemischs +)

Für die beiden Isomeren wurden folgende Retentionszeiten ermittelt: Menthol 92-93 min, Isomenthol 104-106 min.

Um die gaschromatographische Methode auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Bestimmung von Menthol-Isomenthol-Gemischen zu prüfen, wurden die Chromatogramme einer Reihe von Gemischen bekannter Zusammensetzung ausgewertet. Die Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung erfolgte nach der Methode des direkten Flächenvergleichs. Die Peakfläche wurde nach der Näherungsformel (Peakhöhe x Halbwertsbreite) von CREMER und MÜLLER (9) berechnet. In Tab. 28 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie zeigen, daß die quantitative Zusammensetzung von Menthol-Isomenthol-Gemischen in jedem beliebigen Mischungsverhältnis aus ihren Gaschromatogrammen ermittelt werden kann. Die erzielbare Genauigkeit ist dabei besser als $\pm$ 1 %.

+) Wir danken Herrn Dr. H. Farnow für die freundliche Überlassung der Präparate

Tab. 28: Gehaltsbestimmung von Menthol-Isomenthol-Gemischen aus den Gaschromatogrammen

Gemische	gegeben Gew.-%	gefunden Flächen-%	Differenz (%)
Menthol	23,0	23,0	0
Isomenthol	77,0	77,0	
Menthol	36,3	36,5	± 0,2
Isomenthol	63,7	63,5	
Menthol	52,1	51,8	± 0,3
Isomenthol	47,9	48,2	
Menthol	72,2	72,9	± 0,7
Isomenthol	27,8	27,1	
Menthol	84,5	85,2	± 0,7
Isomenthol	15,5	14,8	

In dem uns zur Verfügung stehenden technischen Isomenthol-Präparate [+)] konnten wir auf diese Weise einen Gehalt von 4,1 % Menthol bestimmen.

1.2. Versuche zur elektrostatischen Trennung von Menthol-Isomenthol-Gemischen

Für die elektrostatische Trennung von Menthol-Isomenthol-Gemischen haben sich dadurch Schwierigkeiten ergeben, daß beim notwendigen intensiven Verreiben des Versuchsgemischs das Menthol (Fp. 42 °C), zum Teil aufgeschmolzen wurde. Die Folge war ein Zusammenbacken des Versuchsgemischs, das die mechanische Trennung durch Zerstäuben sehr stark beeinträchtigte.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurde das Verreiben des Versuchsgemischs bei tiefer Temperatur vorgenommen. Dies erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß in einem abgeschlossenen Raum, wobei die Reibschale auf Trockeneis gestellt wurde.

+) vgl. Fußnote S. 60

Die Versuchsgemische wurden aus Lösung (Aceton) gewonnen. Zunächst versuchten wir die elektrostatische Trennung an einem aus gleichen Teilen Menthol und Isomenthol zusammengesetzten Gemisch. Zur Charakterisierung des Trennverlaufs wurden vom Ausgangsgemisch und den beiden getrennten Fraktionen Gaschromatogramme (Aufnahmebedingungen s. Abschn. C) 1.1.) aufgenommen. In Abb. 36 sind die Chromatogramme eines Trennversuchs gezeigt, die zugehörigen Ergebnisse und die eines zweiten Versuchs sind in den Tab. 29 und 30 zusammengefaßt.

Tab. 29: Ausbeuten der Trennversuche am System Menthol-Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemischs: 48,5/51,5 Gew.-%

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg) +Elektrode	-Elektrode	Ausbeute (%)
1	30	5,5	7,5	43
2	20	4	5,5	47,5

Tab. 30: Analysenwerte der Trennversuche am System Menthol-Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemischs: 48,5/51,5 Gew.-%

Vers.-Nr.	Elektrode	Zusammensetzung der Fraktionen (%) Menthol	Isomenthol	Δc (%) Menthol	Isomenthol
1	+	40,8	59,2	- 7,7	+ 7,7
	-	41,7	58,3	- 6,8	+ 6,8
2	+	35	65	- 13,5	+ 13,5
	-	38,4	61,6	- 10,1	+ 10,1

Die Trennversuche am System der Konformeren Menthol/Isomenthol ergaben ein merkwürdiges Ergebnis, das bislang an keinem anderen System beobachtet wurde. Sie führten nur zur Anreicherung einer Komponente - der des Isomenthols.
Die beiden getrennt an den Elektrodenplatten erhaltenen Fraktionen zeigten dabei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur einen graduellen Unterschied (vgl. Tab. 30). So wurde z.B. das Isomenthol im einen Fall von 51,5 % im Ausgangsgemisch auf 65 % an der +Elektrode und auf 61,6 % an der -Elektrode angereichert.

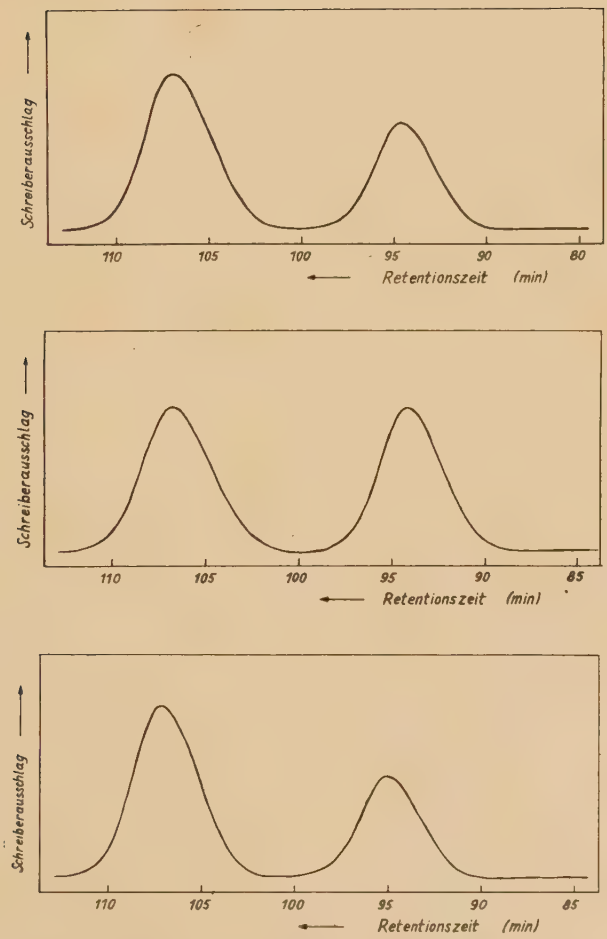


Abb. 36: Ergebnis eines elektrostatischen Trennversuchs am System Menthol/Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemischs: 48,5/51,5 Gew.-%), charakterisiert durch die Gaschromatogramme

oben: Fraktion an der -Elektrode; Mitte: Ausgangsgemisch; unten: Fraktion an der +Elektrode

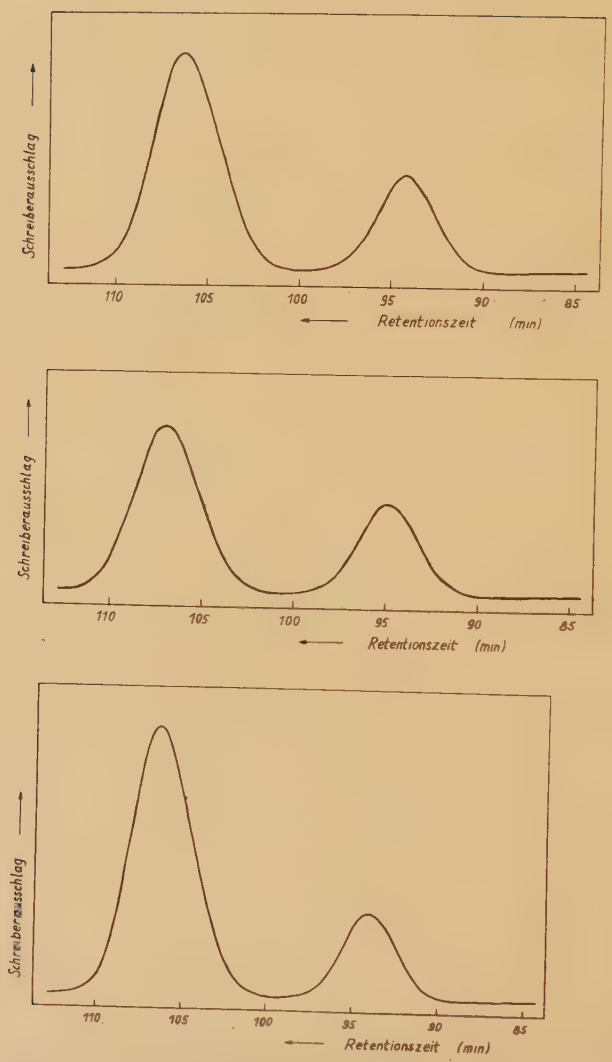


Abb. 37: Ergebnis eines elektrostatischen Trennversuchs am System Menthol/Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemisch: 33/67 Gew.-%), charakterisiert durch die Gaschromatogramme

oben: Fraktion an der -Elektrode; Mitte: Ausgangsgemisch; unten: Fraktion an der +Elektrode

Die "bevorzugte" Anreicherung des Isomenthols findet aber an der +Elektrode statt, wie dies auch der Trennversuch an einem Menthol-Isomenthol-Gemisch anderer Zusammensetzung (Mischungsverhältnis Menthol/Isomenthol: 33/67) gezeigt hat (vgl. Abb. 37 und die Tab. 31 und 32). Hier wurde das Isomenthol wiederum in etwas stärkerem Maß an der +Elektrode (von 67 % auf 78 %) angereichert.

Tab. 31: Ausbeuten der Trennversuche am System Menthol-Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemischs: 33/67 Gew.-%)

Vers.-Nr.	eingesetzte Menge (mg)	Mengen der abgeschiedenen Fraktionen (mg)		Ausbeute (%)
		+Elektrode	-Elektrode	
1	30	7,5	9	55
2	35	8	10,5	53

Tab. 32: Analysenwerte der Trennversuche am System Menthol-Isomenthol (Zusammensetzung des Ausgangsgemischs: 33/67 Gew.-%)

Vers.-Nr.	Elektrode	Zusammensetzung der Fraktionen (%)		Δc (%)	
		Menthol	Isomenthol	Menthol	Isomenthol
1	+	22	78	- 11	+ 11
	-	28,2	71,8	- 4,8	+ 4,8
2	+	24,6	75,4	- 8,4	+ 8,4
	-	34,6	65,4	+ 1,6	- 1,6

Schließlich gelang bei der Wiederholung dieses Versuchs eine - wenn auch nur geringfügige - Anreicherung des Menthols (vgl. Tab. 32, Vers.-Nr. 2). Bei diesem Trennversuch konnte das Isomenthol von 67 % auf 75,4 % an der +Elektrode und das Menthol von 33 % im Ausgangsgemisch auf 34,6 % an der -Elektrode angereichert werden.
Es erscheint somit durchaus wahrscheinlich, daß bei entsprechender Wahl der Versuchsbedingungen auch die Trennung der Konformationsisomeren Menthol-Isomenthol nach der elektrostatischen Methode erfolgreich durchgeführt werden kann.

Die hierfür erforderlichen eingehenden Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

(1) BARTON, D.H.R., Chem. Soc. 1953, 1027.

(2) BODENSTEDT, E., Z. angew. Phys. 6, 297 (1954).

(3) BÖNING, P., Z. f. techn. Phys. 8, 385 (1927).
Elektrotechn. Zeitschr., Ausg. A 73, H.20 (1952).

(4) BRÜGEL, W., Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1954, S. 248.

(5) BRÜGEL, W., siehe (5), S. 247.

(6) COEHN, A. und J. FRANKEN, Ann. d. Phys. 48, 1004 (1915)

(7) COEHN, A. und H. MOZER, Ann. d. Phys. 43, 1048 (1914).

(8) COEHN, A. und U. RAYDT, Ann. d. Phys. 30, 777 (1909).

(9) CREMER, E. und R. MÜLLER, Z. El. Chem. 55, 217 (1951).

(10) FREYTAG, H., Raumexplosionen durch statische Elektrizität, S. 9-28, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1951).

(11) HÜCKEL, W., H. FELTKAMP und S. GEIGER, Liebigs A. Chem. 637, 12 (1960).

(12) HÜCKEL, W. und Y. RIAD, Liebigs A. Chem. 637, 33 (1960).

(13) KNOBLAUCH, O., Z. phys. Chem. 39, 225 (1902).

(14) KOFLER, A. und L., Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1954, S. 151.

(15) KOFLER, A. und L., siehe (14), S. 254.

(16) KOFLER, A. und L., siehe (14), S. 450.

(17) KOFLER, A. und L., siehe (14), S. 453.

(18) LANGE, E. und H. GÖHR, Thermodynamische Elektrochemie, Dr. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, S. 89 und S. 108.

(19) LANGER, F., Bergbau-Archiv, Bd. 11/12, S. 122, (1950).

(20) MIGNAT, S., H. FARNOW und F. PORSCH, Dragoco-Berichte, August 1961.

(21) MISLOW, K., Angew. Chem. 70, 683 (1958).

(22) ORLOFF, H.D., Chem.Rev. 54, 359 (1954).

(23) ORLOFF, H.D., Chem. Rev. 54, 366 (1954).

(24) PERUCCA, E., Z. f. Phys. 51, 268 (1928).

(25) PETROWITZ, H.J., F. NERDEL und G. OHLOFF, J. Chrom. 3, 351 (1960).

(26) PFANN, W.G., Zone Melting, John Wiley & Sons, New York 1958

(27) PICKERING, R.A. und C.C. PRICE, J. Amer. chem. Soc. 80, 4931 (1958).

(28) PIRLOT, G., Bull. Soc. Chim. Belg. 58, 28 (1949).

(29) RALSTON, O.C., Elektrostatic Separation of Mixed Granular Solids, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York-Princeton, 1961.

(30) RICHARDS, H.F., Phys. Rev. 16, 290 (1920).

(31) RUDGE, W.A.O., Phil. Mag. 25, 481 (1913).

(32) SCHILDKNECHT, H., Z. analyt. Chem. 181, 254 (1961) Chimia 17, 145 (1963)

(33) SCHILDKNECHT, H., Über das Zonenschmelzen, Monographie Nr.75 zur Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Techn., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (im Druck).

(34) SCHILDKNECHT, H. und U. HOPF, Chem.-Ing.-Techn. 33, 352 (1961).

(35) SVIRBELY, W.J. und J.J. LANDER, J. Amer. chem. Soc. 72, 3756 (1950).

(36) von SZANTHO, E., Braunkohle 38, 803 (1939).

(37) TAGGER, J., Phys. Zeitschr. 28,365 (1927).

(38) TAMANN, G. und A.A. BOTSCHWAR, Z. anorg. Chem. 157, 38 (1926).

(39) TAMANN, G. und A.A. BOTSCHWAR, Z. anorg. Chem. 157, 28 (1926).

(40) WINKEL, A., Z. VDI Beih. Verfahrenstechnik 1941, S. 25.

(41) WRIGHT, N., Ind. Eng. Chem. Anal. 13, 1 (1941). J. Opt. Soc. Am. 38, 69 (1948).

Lebenslauf

Am 17. Juli 1934 wurde ich, Hans Löblein, als Sohn des Maschinenschlossers Johann Löblein und seiner Ehefrau Anna, geb. Gassenhuber, in Fürth/Bay. geboren.

Von 1941 bis 1945 besuchte ich die Volksschule in Fürth. Im Januar 1946 trat ich in die Oberrealschule in Fürth ein, an der ich im Juni 1954 die Reifeprüfung ablegte. Das Chemiestudium begann ich im Winter-Semester 1954 an der Universität Erlangen. Hier legte ich am 4. Febr. 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 24. Juni 1960 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Nach Anfertigung einer Diplomarbeit bei Priv. Doz. Dr. H. Schildknecht am Institut für organische Chemie wurde mir am 30. Jan. 1962 das Diplom ausgehändigt.

Anschließend arbeitete ich am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg an der vorliegenden Dissertation.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –